

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAUÊ CAINÃ MOHLER DOS SANTOS

**DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE PARA MISTURAS DE
ISO-BUTANOL E GASOLINA SINTÉTICA**

CURITIBA

2015

CAUÊ CAINÃ MOHLER DOS SANTOS

DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE PARA MISTURAS DE
/ISO-BUTANOL E GASOLINA SINTÉTICA

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Pós Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Profº. Éverton Fernando Zanoelo

CURITIBA

2015

Santos, Cauê Cainã Mohler dos

Determinação dos limites de inflamabilidade para misturas de Iso-
butanol e gasolina sintética / Cauê Cainã Mohler dos Santos. –
Curitiba, 2016.

68 f. : il.; tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor
de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Orientador: Éverton Fernando Zanoelo

Bibliografia: p. 56-68

1. Gasolina sintética. 2. Álcool. 3. Efeito da temperatura.
I. Zanoelo, Éverton Fernando. II. Título.

CDD 660.2815



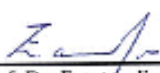
Ministério da Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Setor de Tecnologia
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA





ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos vinte e nove dias do mês de maio de 2015, no Auditório Inferior do Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Dr. Everton Fernando Zanoelo, professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a septuagésima sexta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo à determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Everton Fernando Zanoelo (PPGEQ/UFPR), Fernando Marcos Lúcio Corazza (PPGEQ/UFPR) e Christian Johann Losso Hermes (PG-Mec/UFPR). Às 09h30min, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Cauê Cainã Mohler dos Santos** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada ***“Determinação dos limites de inflamabilidade para misturas de iso-butanol e gasolina sintética”***. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68º e 69º da Resolução 65/09 – CEPE/UFPR de 30.10.2009).

Curitiba, 29 de maio de 2015.


Prof. Dr. Everton Fernando Zanoelo
(PPGEQ/UFPR) – Orientador


Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza
(PPGEQ/UFPR) – Membro Titular Interno


Prof. Dr. Christian Johann Losso Hermes
(PG-Mec/UFPR) – Membro Titular Externo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por acreditar em seus ensinamentos, e por nos permitir que cada dia façamos novas descobertas acerca deste engenhoso universo que criou.

Ao meu pai José Carlos, que desde cedo me ensinou que o conhecimento e a dedicação são as maiores virtudes. A minha mãe Rosemeri, que me mostrou que o comprometimento, mesmo nos momentos mais difíceis, nos faz sempre superar os obstáculos. Agradeço a Moema, minha companheira de vida, por me apoiar incondicionalmente, torcendo por mim a cada momento desta jornada.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná pela oportunidade concedida.

Em especial, agradeço ao Prof. Dr. Everton Fernando Zanoelo, meu orientador, que acreditou em minha capacidade, compartilhou ensinamentos, e não mediu esforços para me auxiliar de todas as formas no desenvolvimento deste trabalho. Sem dúvida alguma, um profissional a ser admirado.

Agradeço também, a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado.

RESUMO

Tendo em vista a necessidade do conhecimento de características de inflamabilidade de misturas combustíveis para propósito de armazenamento e processamento e a escassez destes dados na literatura, ensaios experimentais foram conduzidos para a determinação de limites de inflamabilidade de misturas de *iso*-butanol e gasolina sintética. Os experimentos foram conduzidos em temperaturas superiores às de ebulição dos compostos investigados e à pressão atmosférica, utilizando ar como oxidante. A câmara de combustão empregada nesta investigação, consistiu em um tubo de vidro com uma placa dispersora em sua base, utilizada como misturador. Acima da placa dispersora, foram inseridos dois terminais elétricos para a geração de centelha por diferença de potencial, que atuaria como fonte de ignição. Como os experimentos envolviam combustíveis líquidos à temperatura ambiente, a vaporização das amostras foi necessária antes de sua alimentação na câmara de combustão. Uma bomba peristáltica e um compressor foram utilizados para alimentação de combustível líquido e do ar, respectivamente. Para a vaporização do combustível, uma serpentina de cobre acondicionada em uma estufa de convecção forçada foi utilizada. Os limites de inflamabilidade foram determinados através da identificação de regiões de composição de mistura inflamável e não inflamável. A mistura era considerada inflamável quando em presença da fonte de ignição observava-se em três ensaios consecutivos a formação de uma chama auto-sustentada que se propagava até a extremidade superior da câmara de combustão. Testes de inflamabilidade realizados com combustíveis puros (acetona, etanol, *iso*-butanol, *iso*-octano e *n*-heptano) geraram dados de limites de inflamabilidade que quando comparados com resultados análogos reportados na literatura corroboraram a validade do procedimento experimental. O diagrama de inflamabilidade da mistura de gasolina sintética (13% de *n*-heptano e 87% de *iso*-octano em fase líquida, v.v) e *iso*-butanol com percentuais em volume de 0 a 25% foi obtido a temperatura de 154 °C e a pressão atmosférica. Os limites inferiores de inflamabilidade obtidos para a mistura foram corretamente estimados pela regra de mistura de Le Chatêlier, mas a mesma falhou ao reproduzir os limites superiores, o que evidencia a importância da determinação experimental de limites de inflamabilidade para mistura de combustíveis.

Palavras-chave: limites de inflamabilidade, segurança de processos, *iso*-butanol, *iso*-octano, *n*-heptano, efeito da temperatura.

ABSTRACT

A set of experiments was carried out to determine the flammability limits of *iso*-butanol and synthetic gasoline mixtures. These data, which are inexistent in the literature, are needed to design and operate safety chemical plants, but also for safe transport and storage of these blends. The experiments were performed above the temperature of saturation of the pure fuels and mixtures with air as oxidant at atmospheric pressure. The combustion chamber was a glass tube with a mixer at its base to have an homogeneous fuel-air mixture when it was in contact with the ignition source. The liquid fuel and air at ambient conditions were forced to flow through a copper serpentine placed in an oven, so it was possible to vaporize the liquid fuel and heat the mixture at a desired temperature. A peristaltic pump and an air compressor were used to do that. The flammability limits were experimentally found by the identification of flammable and non-flammable regions. The mixture was considered flammable when in the presence of the ignition source it allows the self-sustained flame propagation to the top of the combustion tube. Flammability tests with pure fuels (acetone, ethanol, *iso*-butanol, *iso*-octane and *n*-heptane) were performed to have results of flammability limits that when compared with analogous data from the literature confirmed the reliability of the adopted experimental procedure. The flammability diagram for the blend of synthetic gasoline (13% *n*-heptane + 87% *iso*-octane in the liquid phase, v:v) and *iso*-butanol with volumetric fractions from 0 to 0.25 was obtained at 154 °C and atmospheric pressure. The lower flammability limits of such a mixture of fuels emerged from the flammability experiments were estimated correctly with the mixing rule of Le Chatêlier. However, the same model was not able to reproduce the measured upper flammability limits, which is an strong evidence of the importance of determining experimentally flammability limits for blends of fuels.

Keywords: flammability limits, process safety, *iso*-butanol, *iso*-octane, *n*-heptane, effect of temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Rota química de produção de <i>iso</i> e <i>n</i> -butanol pelo processo OXO.	8
Figura 2.2 Produção de <i>iso</i> -butanol a partir de diferentes substratos. Fonte: Adaptado (GARCIA et al., 2011).	12
Figura 2.3 Resumo dos métodos padrões mais utilizados para a determinação de limites de inflamabilidade.	17
Figura 2.4 Dependência dos limites de inflamabilidade da amônia com a temperatura. Fonte: Adaptado (KONDO et al., 2011b).....	21
Figura 3.1 Esquema do aparato experimental.	29
Figura 4.1. Curva de calibração do rotâmetro 1, utilizado para medições de vazões de ar no esquema representado na Figura 3.1.....	37
Figura 4.2. Curva de calibração do rotâmetro 2, utilizado para medições de vazões de ar no esquema representado na Figura 3.1.....	38
Figura 4.3. Curva de calibração do termopar, utilizado para medições de temperatura da mistura não reagida no tubo de combustão, conforme o esquema apresentado na Figura 3.1.	38
Figura 4.4. Resultados de ensaios de inflamabilidade para acetona pura em três diferentes temperaturas. Símbolos: misturas inflamáveis (chamas); misturas não-inflamáveis (x). Linhas sólidas: limites de inflamabilidade. Área sombreada: incerteza dos limites superiores de inflamabilidade.....	39
Figura 4.5. Resultados de ensaios de inflamabilidade para etanol puro em três diferentes temperaturas. Símbolos: misturas inflamáveis (chamas); misturas não-inflamáveis (x). Linhas sólidas: limites de inflamabilidade. Área sombreada: incerteza dos limites superiores de inflamabilidade.....	40
Figura 4.6. Resultados de ensaios de inflamabilidade para <i>iso</i> -butanol puro em três diferentes temperaturas. Símbolos: misturas inflamáveis (chamas); misturas não-inflamáveis (x). Linhas sólidas: limites de inflamabilidade. Área sombreada: incerteza dos limites superiores de inflamabilidade.....	40
Figura 4.7. Resultados de ensaios de inflamabilidade para <i>iso</i> -octano puro em três diferentes temperaturas. Símbolos: misturas inflamáveis (chamas); misturas	

não-inflamáveis (x). Linhas sólidas: limites de inflamabilidade. Área sombreada: incerteza dos limites superiores de inflamabilidade.....	41
Figura 4.8. Resultados de ensaios de inflamabilidade para <i>n</i> -heptano puro em três diferentes temperaturas. Símbolos: misturas inflamáveis (chamas); misturas não-inflamáveis (x). Linhas sólidas: limites de inflamabilidade. Área sombreada: incerteza dos limites superiores de inflamabilidade.....	41
Figura 4.9. Comparação entre LI de hidrocarbonetos determinados nesta investigação (linhas tracejadas) e de equações empíricas reportadas na literatura (linhas sólidas). <i>n</i> -heptano (traços maiores); <i>iso</i> -octano (traços menores).	43
Figura 4.10. Comparação entre limites de inflamabilidade da acetona determinados nesta investigação e reportados na literatura (GLASSMAN, 2001) a 25 °C.....	45
Figura 4.11. Comparação entre limites de inflamabilidade do etanol determinados nesta investigação e reportados na literatura (BROOKS e CROWL, 2007) a 25 °C.	45
Figura 4.12. Comparação entre limites de inflamabilidade do <i>iso</i> -butanol determinados nesta investigação e reportados na literatura (MUJUMDAR, 2015) a 25 °C.....	45
Figura 4.13. Comparação entre limites de inflamabilidade do <i>iso</i> -octano determinados nesta investigação e reportados na literatura (CHEREMISINOFF, 1999) a 25 °C.	46
Figura 4.14. Comparação entre limites de inflamabilidade do <i>n</i> -heptano determinados nesta investigação e reportados na literatura (KUCHTA, 1985) a 25 °C.....	46
Figura 4.15. Variação de temperatura durante os testes de inflamabilidade das misturas de <i>iso</i> -butanol e gasolina sintética. Símbolos: resultados experimentais. Linha: temperatura média.....	47
Figura 4.16. Testes de inflamabilidade para uma mistura de ar e gasolina sintética com diferentes frações volumétricas de <i>iso</i> -butanol na fase líquida (Z_{iso}). Condição de operação: $T=154\pm11$ °C; $P\approx91.4$ kPa. Símbolos: mistura inflamável (chamas) e não-inflamável (x).....	48

Figura 4.17. Comparação entre frações volumétricas experimentais (linhas sólidas) e calculadas (Equações 4.8 e 4.9; linhas tracejadas) que limitam a região de inflamabilidade.....	49
Figura 4.18. Comparação entre limites de inflamabilidade experimentais (símbolos) e calculados (linhas sólidas, Le Chatelier) da gasolina sintética com diferentes frações molares de <i>iso</i> -butanol na mistura combustível. Linha tracejada: LSI dados por Le Chatelier mas com coeficiente linear igual ao LSI experimental da gasolina sem <i>iso</i> -butanol.....	50
Figura 4.19. Dependência da Capacidade calorífica do ar, dióxido de carbono e vapor d'água em diferentes temperaturas (HIMMELBLAU, 1982).....	52
Figura 4.20. Comparação entre TAC de diferentes compostos calculadas e reportadas na literatura (MELHEM, 1997).....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Propriedades físicas do <i>iso</i> -butanol e seus isômeros (JIN et al., 2011). ...7	7
Tabela 2.2 Resumo das principais cepas mutagênicas de <i>Clostridium</i> reportadas na literatura.11	11
Tabela 2.3 Efeito da direção de propagação da chama na determinação dos limites de inflamabilidade. FONTE: Adaptado (WHITE, 1924).19	19
Tabela 2.4 Valores experimentais de limites de inflamabilidade para a validação do procedimento experimental.25	25
Tabela 2.5. Propriedades físicas dos compostos utilizados. FONTE: Adaptado, (PERRY e GREEN, 2007)25	25
Tabela 3.1 Combustíveis utilizados nos ensaios experimentais.28	28
Tabela 4.1. Relação entre a regulação de rotação dos rolos de deslocamento de líquido na bomba peristáltica e a vazão volumétrica.36	36
Tabela 4.2. Parâmetros das Equações (4.6) e (4.7) para estimativa de LI dos combustíveis puros investigados em diferentes temperaturas.43	43

LISTA DE SIGLAS

ABE	Acetona, Butanol, Etanol
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i> ou Sociedade americana de testes e materiais
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i> ou Instituto alemão para padronização
EN	<i>European Engineering Standards</i> ou Padrões europeus de engenharia
LI	Limite de Inflamabilidade
MEI	Mínima Energia de Ignição
MON	<i>Motor Octane Number</i> ou Número de octanos no motor
OSHA	<i>Occupational Safety and Health Administration</i> ou Departamento de administração de saúde e segurança dos Estados Unidos
OXO	Processo de Hidroformilação
PA	Pureza Analítica
RON	<i>Research Octane Number</i> ou Número de octanos em pesquisa
TAC	Temperatura Adiabática de Chama
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH_c	Calor de combustão a 25 °C (KJ mol ⁻¹)
LII	Limite inferior de inflamabilidade
LSI	Limite superior de inflamabilidade
LII_i	Limite inferior de inflamabilidade do i -ésimo componente da mistura
LSI_i	Limite superior de inflamabilidade do i -ésimo componente da mistura
\dot{m}_w	Vazão volumétrica da água (m ³ s ⁻¹)
P	Pressão (kPa)
PM_i	Peso molecular do i -ésimo componente
Q_a	Vazão volumétrica de ar na temperatura do ensaio de inflamabilidade
$Q_{a,25^\circ C}$	Vazão volumétrica total de ar a temperatura ambiente (m ³ s ⁻¹)
Q_c	Vazão volumétrica de combustível (m ³ s ⁻¹)
Q_n	Vazão volumétrica nominal do rotâmetro (m ³ s ⁻¹)
$Q_{cl,i}$	Vazão volumétrica do i -ésimo componente na corrente de líquido combustível (m ³ s ⁻¹)
$Q_{cv,i}$	Vazão volumétrica do i -ésimo componente na corrente de vapor combustível (m ³ s ⁻¹)
R	Constante universal dos gases ideais
$\rho_{cl,i}$	Densidade do i -ésimo componente na corrente de líquido combustível (kg m ⁻³)
$\rho_{cv,i}$	Densidade do i -ésimo componente na corrente de vapor combustível (kg m ⁻³)
ρ_w	Densidade da água a temperatura ambiente (kg m ⁻³)
T	Temperatura (°C)
T_r	Temperatura indicada pelo termopar (°C)
x_i	Fração molar do i -ésimo componente combustível em uma mistura livre de ar
y	Fração volumétrica de combustível na mistura ar-combustível
y_i	Fração volumétrica do combustível i na mistura ar-combustível
z_i	Fração volumétrica do i -ésimo componente na mistura líquida de combustível

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE SIGLAS	XII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIII
1. INTRODUÇÃO	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS E O CENÁRIO ATUAL	5
2.2. ISO-BUTANOL: CARACTERÍSTICAS E VANTAGENS EM SUA UTILIZAÇÃO COMO BIOCOMBUSTÍVEL	6
2.3. ROTAS DE PRODUÇÃO DE ISO-BUTANOL	8
2.4. GESTÃO DE SEGURANÇA DE PROCESSOS	13
2.5. LIMITES DE INFLAMABILIDADE	14
2.5.1. Definição e importância	15
2.5.2. Métodos padrões para determinação de limites de inflamabilidade	16
2.5.3. Parâmetros que afetam os limites de inflamabilidade	20
2.5.4. Métodos teóricos para determinação de limites de inflamabilidade	22
2.5.5. Limites de inflamabilidade e demais propriedades termofísicas de interesse dos combustíveis puros utilizados	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1. REAGENTES	27
3.1.1. Gasolina sintética	28
3.1.2. Combustíveis empregados	28
3.2. APARATO EXPERIMENTAL	29
3.3. MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE	32
3.4. COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS COMBUSTÍVEIS	34
3.5. VALIDAÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1. ENSAIOS DE CALIBRAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS DE MEDIÇÃO UTILIZADOS	36

4.2. ENSAIOS DE INFLAMABILIDADE DE COMBUSTÍVEIS PUROS, E VALIDAÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DAS MISTURAS	39
4.3. DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DAS MISTURAS DE /SO-BUTANOL E GASOLINA SINTÉTICA	47
CONCLUSÕES.....	54
REFERÊNCIAS	56

1. INTRODUÇÃO

A produção de biocombustíveis tem ganhado atenção pública e científica ao longo dos anos, movida por fatores relacionados a preocupação com emissões atmosféricas, incertezas na produção de petróleo, e com a necessidade de diversificação da matriz energética mundial através da busca de fontes sustentáveis de energia. Neste contexto, por suas características e aplicabilidade, o *iso*-butanol biocombustível surge como uma boa alternativa para o mercado mundial.

Apesar de ter tido sua produção inviabilizada no passado por dificuldades em relação a baixa produtividade e aos elevados custos de produção, a obtenção do *iso*-butanol via rota fermentativa tornou-se foco de interesse na atualidade, o que deve-se principalmente aos avanços tecnológicos que permitiram maior controle e aumento da eficiência do processo fermentativo e a grande quantidade de matérias-primas possíveis de utilização em sua produção.

Como principal foco para sua utilização, o *iso*-butanol pode ser empregado como aditivo para a gasolina em substituição ao etanol biocombustível, já extensivamente utilizado no mercado mundial e cuja adição à gasolina brasileira é permitida em um percentual de até 25%. Entre outras características vantajosas, o *iso*-butanol é menos corrosivo que o etanol, e conseqüentemente causa menos danos e desgastes às estruturas de armazenamento e transporte existentes e aos motores de combustão interna, uma excelente vantagem competitiva principalmente quando considerado o fato de que os motores de grande parte da frota de veículos em circulação foram desenvolvidos para o uso de gasolina pura.

Com o interesse crescente na utilização deste biocombustível, indústrias de ponta no cenário internacional tem buscado desenvolver e otimizar processos para a obtenção de *iso*-butanol. Entretanto, a história revela que novos processos industriais devem ser acompanhados com cautela, principalmente aqueles que envolvem o processamento e armazenamento de produtos inflamáveis, e de fato na atualidade o termo impacto ambiental teve sua definição tradicional alterada para incluir outros importantes conceitos, considerando também as possibilidades de acidentes industriais que por suas magnitudes são capazes de causar danos significativos às pessoas e ao meio ambiente. Esta modificação, se deu pela preocupação com o histórico de acidentes e desastres na indústria química e petroquímica envolvendo armazenamento e vazamentos de materiais acima de suas

temperaturas de auto-ignição, ou entre seus limites de inflamabilidade. Desta forma, o conhecimento das características de inflamabilidade de compostos são de extrema importância para o gerenciamento de riscos e considerações de segurança para o armazenamento, processamento e manuseio de produtos inflamáveis (ALBAHRI, 2003).

Apesar da literatura reportar inúmeros dados referentes a parâmetros de inflamabilidade para compostos puros, informações sobre misturas são escassas ou até mesmo inexistentes, principalmente no que se refere aos limites de inflamabilidade, propriedades que delimitam a região de inflamabilidade de um determinado composto ou mistura, representando as frações volumétricas mínimas e máximas de um produto inflamável em uma mistura com um oxidante, que quando submetida a uma fonte de ignição, gera uma chama estável. Conhecer os limites de inflamabilidade é de fundamental importância para a operação segura envolvendo compostos inflamáveis em processo ou possíveis vazamentos.

Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho é a determinação dos limites de inflamabilidade de misturas de gasolina sintética (13% de *n*-heptano e 87% de *iso*-octano em volume em fase líquida) e *iso*-butanol com frações volumétricas na fase líquida da mistura combustível que variam de 0 a 0,25, com passo 0,05, representando possíveis misturas comerciais. Além da validação do procedimento e da determinação experimental dos intervalos de inflamabilidade das misturas combustíveis líquidas, também serão analisados o efeito da temperatura nos limites de inflamabilidade e a aplicabilidade da regra de Le Chatelier, uma expressão amplamente utilizada na literatura para estimar os limites de inflamabilidade de misturas com base no conhecimento da composição e das propriedades dos compostos puros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS E O CENÁRIO ATUAL

No século 20, maior ênfase em pesquisa e desenvolvimento foi dada aos derivados do petróleo, carvão e gás natural, visando explorar o baixo custo e a disponibilidade de reservas destes combustíveis (BENDER, 2000). Na atualidade, a utilização de combustíveis fósseis como matriz energética tem sido vista como não sustentável e questionável dos pontos de vista econômico e ecológico (KAMM et al., 2006). Este cenário desfavorável a queima de combustíveis fósseis é sobretudo motivado pelo declínio das reservas de petróleo e pelo significativo aumento do nível de CO₂ na atmosfera, o que está diretamente associado ao aquecimento global (MABEE et al., 2005).

Neste contexto, os combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis não somente podem diversificar a matriz energética, mas também reduzir as emissões de CO₂ (NAIK et al., 2010; AN, 2011). Além disso, os biocombustíveis utilizados em larga escala, como o biodiesel e o bioetanol, são caracterizados por sua habilidade em serem misturados com combustíveis derivados do petróleo, podendo ser utilizados normalmente nos motores de combustão interna, sem que estes precisem ser modificados (NAIK et al., 2010).

Devido a estas características positivas de combustíveis renováveis, a produção de biocombustíveis (isto é, bioetanol) que em 2007 era da ordem 50 bilhões de litros (VEIGA FILHO, 2007), apresenta grande potencial de crescimento. Estima-se que somente o mercado Norte Americano, guiado pela segunda versão do padrão de combustíveis renováveis da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA-RFS2), deverá requerer até 2022 cerca de 136 bilhões de litros de combustível renovável para mistura com gasolina. Nesta projeção, não deve ser desconsiderada a demanda de biocombustíveis em mercados de países emergentes como Brasil e China (LUO et al., 2009; ZENG et al., 2007).

No caso particular do Brasil, o bioetanol produzido a partir de cana de açúcar tem sido amplamente utilizado desde 1975, resultado da produção subsidiada e do Programa Nacional de Produção de Etanol de Cana de Açúcar (PEREIRA e ANDRADE, 1998). Fatores como a utilização de veículos com tecnologia para

combustão controlada de bioetanol, e a permissão para adição de álcool etílico anidro à gasolina no limite de 25%, contribuíram para que em 2009 o consumo de etanol ultrapassasse pela primeira vez o consumo da gasolina no país (ANP, 2014).

Apesar do sucesso de seu uso como aditivo ou mesmo como combustível alternativo em países como Brasil, Estados Unidos e China, ainda existem características do etanol que preocupam, principalmente quanto a sua utilização em motores de combustão interna (VERTES et al., 2009). O etanol tem características corrosivas para os motores e infraestruturas de transporte e armazenamento de combustíveis existentes, e pode causar corrosão geral, a seco e úmida. A corrosão geral é causada por impurezas iônicas, principalmente íons de cloro e ácido acético. A corrosão a seco é atribuída à polaridade da molécula do etanol, enquanto a corrosão a úmido é causada pela higroscopia deste combustível. Esta característica de alta absorção de umidade da atmosfera por parte do etanol provoca oxidação da maioria dos metais, o que tem grande impacto corrosivo sobre o sistema de injeção em motores de ignição. Não deve ser negligenciado que componentes não metálicos são também impactados pela corrosividade do etanol, principalmente os elastômeros (HANSEN et al., 2005).

2.2. *ISO*-BUTANOL: CARACTERÍSTICAS E VANTAGENS EM SUA UTILIZAÇÃO COMO BIOCOMBUSTÍVEL

O *iso*-butanol é um isômero primário do álcool butílico, e apresenta-se como um líquido incolor, com baixa viscosidade e de odor característico. É um líquido inflamável, com ponto de fulgor de aproximadamente 28 °C e peso molecular de 74,12 (NPCS BOARD OF CONSULTANTS & ENGINEERS, 2010). Os isômeros do *iso*-butanol podem ter cadeia linear ou ramificada, dependendo da posição onde a hidroxila se encontra.

Por suas características, o *iso*-butanol surge como uma interessante opção para utilização como combustível em motores de combustão interna. Como o etanol, o *iso*-butanol é um combustível renovável que pode ser produzido através de fermentação alcoólica de biomassa (RAKOPOULOS et al., 2014). Entretanto, apresenta características mais favoráveis em relação ao etanol, como maior poder calorífico, contendo cerca de 25% a mais de energia; menor pressão de vapor, o que o torna um combustível mais seguro para ser utilizado em elevadas temperaturas;

maior viscosidade, o que não impacta em problemas potenciais de desgastes em bombas de combustível desenvolvidas para gasolina. Além disso, tem menor tendência hidrofílica, retendo menos água à mistura combustível, reduzindo o risco de corrosão a úmido, sendo mais adequado para os motores e infraestrutura de transporte e armazenamento existentes e não projetadas especificamente para operar com álcoois (JIN et al., 2011). Esta é uma grande vantagem logística na mistura de combustíveis, permitindo que a "blendagem" seja feita na própria refinaria, utilizando as tubulações e estruturas existentes, sem a necessidade de tanques e dutos segregados (KOLODZIEJ e SCHEIB, 2012).

Estudos mostram que o *iso*-butanol pode ser utilizado diretamente como combustível ou adicionado à gasolina ou diesel (LEE et al., 2008), estando também em avaliação pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) a permissão para adição de até 16,1% de *iso*-butanol na gasolina, frente aos 10% permitidos ao etanol, que hoje pode chegar no máximo a 15% em algumas exceções abertas pela EPA (KOLODZIEJ e SCHEIB, 2012).

As diferentes estruturas dos isômeros têm impacto direto nas propriedades físicas do composto, como pode ser verificado na Tabela 2.1. Dentre as propriedades elencadas, a de maior interesse para os propósitos deste trabalho é a octanagem pois o critério normalmente utilizado para determinar a atratividade de um biocombustível é a média aritmética das octanagens RON (*research octane number*) e MON (*motor octane number*). Neste contexto, verifica-se claramente a vantagem na utilização do *iso*-butanol em motores de combustão frente aos demais isômeros (BROWNSTEIN, 2014).

Tabela 2.1 Propriedades físicas do *iso*-butanol e seus isômeros (JIN et al., 2011).

Propriedade	Composto			
	1-butanol	2-butanol	<i>tert</i> -butanol	<i>iso</i> -butanol
densidade (kg m ⁻³)	809,8	806,3	788,7	801,8
octanagem RON	96	101	105	113
octanagem MON	78	32	89	94
temperatura de ebulição (°C)	117,7	99,5	82,4	108
viscosidade a 25 °C (mPa s ⁻¹)	2,544	3,096	3,35	4,312

2.3. ROTAS DE PRODUÇÃO DE *ISO*-BUTANOL

Este álcool tem sido historicamente utilizado como solvente ou intermediário para a produção de *iso*-butileno, matéria-prima para a produção de borracha butílica. Sua utilização como combustível, foco desta investigação, foi considerada inviável, durante um certo período, devido aos altos custos de produção pela rota química (BROWNSTEIN, 2014). A rota química aplicada em escala comercial, denominada processo OXO e representada de forma simplificada na Figura 2.1, envolve uma reação de propileno com gás de síntese na presença de catalisador de cobalto, e em sequência, a mistura de *iso* e *n*-butiraldeído resultante é hidrogenada aos correspondentes álcoois *iso* e *n*-butílicos.

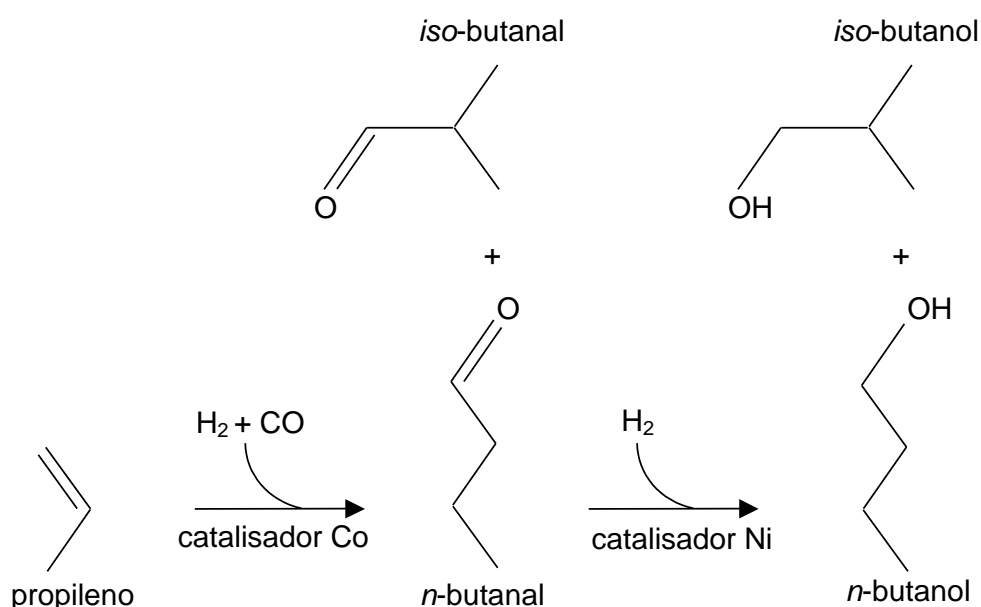


Figura 2.1 Rota química de produção de *iso* e *n*-butanol pelo processo OXO.

Apesar da produção de *iso*-butanol a partir de derivados petroquímicos ter se destacado em um certo período histórico, devido essencialmente a dificuldades intrínsecas dos bioprocessos de produção deste álcool, a rota fermentativa sempre foi objeto de grande atenção. De fato, o *iso*-butanol foi primeiramente identificado por Wirtz, em 1852, como constituinte do óleo fúsel, que resulta da fermentação incompleta de aminoácidos por leveduras. Em 1861, cerca de dez anos depois, Pasteur concluiu através de experimentos, que o *iso*-butanol poderia ser obtido

através de um processo de fermentação anaeróbica, processo este, que ficou conhecido como fermentação ABE, em referência aos solventes que produz (Acetona, Butanol e Etanol) (JIN et al., 2011).

Uma evolução significativa no processo ABE foi realizada em meados de 1912, quando Chaim Weizmann conseguiu isolar a bactéria *Clostridium acetobutylicum* e, utilizando amido como substrato, conseguiu produzir acetona/butanol/etanol na proporção 3:6:1 (JONES e WOODS, 1986). Na fermentação ABE, duas fases distintas podem ser observadas: *i*) a inicial é chamada acidogênese, e se caracteriza por um crescimento celular exponencial e produção de dióxido de carbono, hidrogênio, ácido acético e ácido butírico (ANDERSCH et al., 1983; HARTMANIS e GATENBECK, 1984) (nesta etapa, observa-se uma diminuição progressiva do pH do mosto e, quando a concentração de ácidos é suficientemente alta, o crescimento celular atinge regime estacionário); *ii*) a final é chamada solventogênese, e é iniciada quando o regime estacionário da fase anterior é estabelecido. Durante a solventogênese, os ácidos produzidos na acidogênese passam a ser consumidos juntamente com a fonte de carbono, produzindo acetona, butanol e etanol (JONES e WOODS, 1986).

O processo de fermentação ABE em escala industrial foi desenvolvido no Reino Unido, e a produção comercial se espalhou rapidamente para todo o mundo durante a primeira e segunda guerras mundiais, onde a acetona era o produto mais desejado para a produção de cordite (pólvora sem fumaça), mas o butanol era ainda considerado um produto secundário, armazenado em tanques (GARCIA et al., 2011). Em meados de 1920, com o desenvolvimento da indústria automobilística, o butanol passou a ser utilizado como solvente para as lacas de secagem rápida, usadas para dar acabamento nos carros, e os isômeros de butanol passaram a ser o principal produto da fermentação ABE (GABRIEL, 1928). Embora de 1920 a 1960 vários países tenham produzido e comercializado o *iso*-butanol a partir do processo ABE para atender esta demanda, a produção entrou em declínio no final da década de 50 devido ao elevado preço dos substratos e aos baixos rendimentos, tornando o processo industrial baseado em combustíveis fósseis, anteriormente descrito de forma resumida, uma melhor opção (ROSE, 1961).

Apesar de ter sido um dos maiores e mais utilizados processos de produção fermentativos conhecidos (JIN et al., 2011), a produção de *iso*-butanol por esta rota apresenta fatores limitantes que efetivamente reduzem consideravelmente o

rendimento dos álcoois de interesse. O principal deles é a toxicidade do *iso*-butanol gerado, que ao atingir uma concentração de aproximadamente 13 g L⁻¹ inibe a fermentação (LEE et al., 2008). Moreira et al. (1981) tentaram elucidar o mecanismo de inibição do *iso*-butanol em *C. acetobutylicum*, e constataram que concentrações de 0,1 a 0,15 M causavam 50% de inibição no crescimento celular e na taxa de consumo de açúcares por afetar negativamente a atividade da ATPase. Além disso, também foi observado que no limite crítico de concentração de *iso*-butanol anteriormente especificado, ocorre a desestabilização da membrana celular da levedura, devido a dissolução de fosfolipídios da membrana, afetando o transporte da fonte de carbono para o interior da célula (JONES e WOODS, 1986).

De qualquer forma, os problemas históricos relativos à inibição da fermentação pela toxicidade do solvente podem ser resolvidos através de processos de recuperação de solvente. Embora estas operações adicionais possam aumentar significativamente o investimento inicial e o custo de operação da planta, existem mecanismos para atenuar o impacto destas medidas. Por exemplo, integrar a recuperação do álcool à fermentação traz bons resultados, impedindo que a concentração atinja o nível de toxicidade e iniba a fermentação, permitindo consequentemente maiores níveis de conversão, visto que o mosto não convertido volta para a dorna após a remoção do composto de interesse (KOLODZIEJ e SCHEIB, 2012). Dentre as técnicas utilizadas na literatura para a separação do solvente, pode-se citar a extração a gás (EZEJI et al., 2005), extração líquido-líquido, adsorção, pervaporação e osmose reversa (EZEJI, 2010; VANE, 2008).

Apesar do caráter inibidor do *iso*-butanol na rota fermentativa, o rendimento deste processo e a competitividade deste álcool como biocombustível também está diretamente ligada à determinação de parâmetros ótimos de operação do processo fermentativo, bem como ao desempenho da cepa escolhida como biocatalisador. Madihah et al. (2001) constataram que para atingir alto rendimento na produção de solventes por *C. acetobutylicum* é necessário operar com excesso de carbono e restrição da fonte de nitrogênio. O pH do meio é um parâmetro adicional importante na fermentação ABE. Na acidogênese, a formação rápida dos ácidos acético e butírico reduz o pH do mosto. A solventogênese inicia quando um pH crítico é atingido, além do qual os ácidos começam a ser reabsorvidos para a produção dos solventes. Portanto, baixo pH é um pré-requisito para a formação do *iso*-butanol, mas se na acidogênese o pH ficar abaixo de 4,5 sem que uma considerável

quantidade de ácidos tenha sido formada, a solventogênese será rápida e improdutiva (KIM et al., 1984). Desta forma, o tamponamento do meio de cultura é uma forma simples de atuar no controle da fermentação (BRYANT e BLASCHEK, 1988).

No que se refere as cepas, desde a descoberta da fermentação ABE até os dias atuais, as leveduras do gênero *Clostridium* têm sido as mais estudadas, devido principalmente a sua versatilidade no consumo de fontes de carbono das mais variadas origens, inclusive pentoses, originárias de fontes celulósicas (ANDRADE e VASCONCELOS, 2003). A *C. acetobutylicum* ATCC 824 permanece como a cepa mais estudada, devido principalmente ao mapeamento de seu genoma em 2001, apesar desta espécie ser genética e fisiologicamente distinta das três outras principais espécies produtoras de solventes: *C. saccharobutylicum*, *C. beijerinckii* e *C. saccharoperbutylacetonicum* (ZVERLOV et al., 2006). Entretanto, progressos significativos foram obtidos através de engenharia genética aplicada a estes micro-organismos (DURRE, 2008; LEE et al., 2008; PAPOUTSAKIS, 2008; JANSSEN et al., 2010). A Tabela 2.2 apresenta um resumo com algumas das melhores cepas de *Clostridium* reportadas na literatura.

Tabela 2.2 Resumo das principais cepas mutagênicas de *Clostridium* reportadas na literatura.

Cepa	Produção de <i>iso-butanol</i> (G/L)	Referência
PJC4BK	16,7	HARRIS et al., 2000
SolRH (ptAAD)	17,6	HARRIS et al., 2001
BA101	15,8 – 19,6	ANNOUS e BLASCHEK, 1991
EA2018	14,4	ZHANG et al., 1997

A *Clostridium* aceita uma ampla gama de substratos para a fermentação e produção de *iso-butanol* (JONES e WOODS, 1986). Substratos como melaço, permeado de soro de leite e milho foram também amplamente estudados (EZEJI et al., 2007a; EZEJI et al., 2007b; JONES e WOODS, 1986; QURESHI et al., 2008). Devido à variedade de matérias-primas possíveis para a produção de *iso-butanol* via fermentação, este álcool pode classificar-se tanto como um biocombustível de primeira geração, quanto de segunda geração. A Figura 2.2 representa esquematicamente a produção de *iso-butanol* a partir de diferentes biomassas.

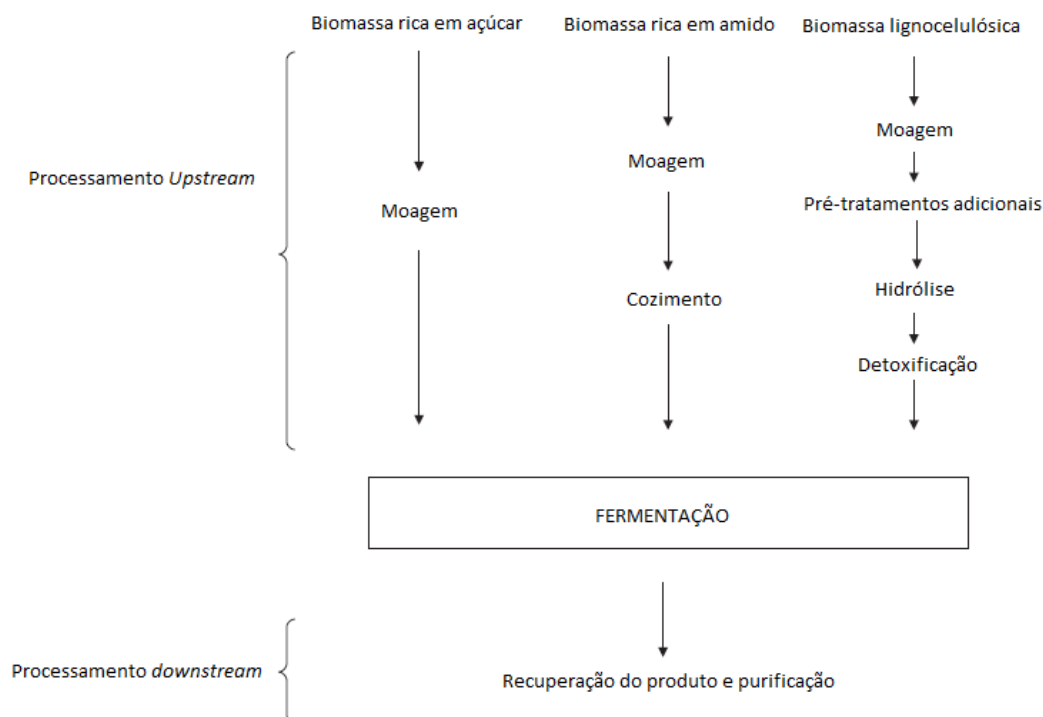


Figura 2.2 Produção de *iso*-butanol a partir de diferentes substratos. Fonte: Adaptado (GARCIA et al., 2011).

Apesar das leveduras do gênero *Clostridium* serem o foco das pesquisas, altos rendimentos na produção de *iso*-butanol foram também obtidos com a utilização da *E. coli* como biocatalisador (ATSUMI et al., 2007; ATSUMI et al., 2008; INUI et al., 2008). Uma patente recentemente publicada pela DuPont, uma das empresas que tem fortemente buscado o desenvolvimento de tecnologias para a produção de *iso*-butanol via rota fermentativa, descreve a produção de *iso*-butanol utilizando *E. coli*, *Bacillus subtilis* e *S. cerevisiae* (DONALDSON et al., 2007).

Em resumo, pode-se dizer que os principais desafios para a otimização do processo produtivo de *iso*-butanol via fermentativa, viabilizando seu uso como biocombustível, estão: *i*) na escolha e desenvolvimento de cepas de micro-organismos mais resistentes à toxicidade do *iso*-butanol, aumentando também a seletividade do *iso*-butanol frente aos outros solventes; *ii*) na determinação de parâmetros ótimos de operação do processo fermentativo; e *iii*) na escolha e desenvolvimento de processos de recuperação mais eficazes.

2.4. GESTÃO DE SEGURANÇA DE PROCESSOS

O progresso da industrialização e da tecnologia no século XX desencadeou um padrão intermitente de grandes catástrofes industriais, que intensificaram-se mundialmente a partir da década de 80, resultando em um grande número de fatalidades (TURK e MISHRA, 2013). Ficou claro desta forma, que com o rápido aumento da escala e complexidade das indústrias modernas, a ocorrência de acidentes de processo tornou-se cada vez mais difícil de controlar, sendo necessária a aplicação de ferramentas eficientes para o gerenciamento de riscos (RENIERS et al., 2006).

Acidentes industriais não provocam apenas perda de capital humano, mas também geram perdas financeiras, relacionadas às paradas do processo produtivo e danos aos equipamentos, sendo também prejudiciais à reputação da empresa e ao meio ambiente, tendo um efeito negativo na competitividade e no potencial econômico (DEMICHELLA e PICCININI, 2006).

Visando evitar a ocorrência de grandes acidentes, entidades regulamentadoras de todo o mundo elaboraram padrões de segurança para processos industriais, incluindo padrões obrigatórios, voluntários e consensuais. (KLEIN e DHARMAVARAM, 2012). Um dos padrões mandatórios e amplamente aplicados é o 29 CRF 1910.119, definido pela OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*) nos Estados Unidos, e intitulada “Gestão da segurança de processos químicos altamente perigosos”.

Por definição, a gestão da segurança de processos é uma mistura de engenharia técnica e competências de gestão, com foco na prevenção de acidentes catastróficos como explosões, incêndios ou liberações prejudiciais associadas à perda de contenção de energias ou substâncias perigosas, tais como produtos químicos e derivados do petróleo. É a aplicação de um sistema de gestão para identificar, compreender e controlar perigos advindos do processo (TURK e MISHRA, 2013).

Análises estatísticas conduzidas por Kidam et al. (2010), mostraram que os acidentes em indústrias de processos químicos ocorreram principalmente por falhas técnicas e de engenharia. Através da análise do relatório de 89 grandes acidentes industriais reportados em 2004 pela Associação Canadense de Produtores de Químicos, Amyotte et al. (2007) constataram que os principais elementos de gestão

de segurança de processos que contribuíram para 85% das reduções nas ocorrências são: integridade mecânica, informações de segurança do processo, análise de riscos do processo e gestão da mudança. Tendo isto em vista, o conhecimento de informações técnicas e propriedades físico-químicas dos compostos em processo, é de fundamental importância para um gerenciamento de riscos eficiente.

Dentre os acidentes de processo, normalmente incêndios e explosões são os que resultam em consequências mais catastróficas. O risco de explosão é quantificável em termos da probabilidade da existência de uma mistura em concentrações inflamáveis, e da probabilidade separada de existir uma fonte de ignição adequada para o desencadeamento dos eventos destrutivos (HERTZBERG et al., 1986; MANNAN, 2012). Os limites de inflamabilidade são as fronteiras do domínio de explosividade onde o incêndio ou explosão podem ocorrer na presença de uma fonte de ignição adequada, independentemente da potência desta fonte de ignição, e desta forma, o conhecimento destes parâmetros é de fundamental importância para o gerenciamento de riscos. Fontes de ignição potenciais incluem centelhas elétricas, superfícies quentes, ou até mesmo centelhas geradas por atrito (HERTZBERG et al., 1986), situações que podem ser diariamente observadas em ambientes industriais.

Apesar de incêndios ou explosões em tanques de armazenamento de combustíveis ocorrerem com frequência relativamente baixa, a gestão de segurança de processos deve ser também utilizada neste cenário, tendo em vista o potencial de danos a que estes eventos podem levar para as instalações da empresa, para o meio ambiente, para a saúde dos trabalhadores e para as vizinhanças (ARGYROPOULOS et al., 2012). Avaliando acidentes envolvendo tanques de armazenamento de combustíveis, Chang e Lin (2006) verificaram que a maioria dos acidentes ocorreram em estruturas de armazenamento de refinarias de petróleo (47,9%) e em terminais de distribuição de combustíveis (26,4%).

2.5. LIMITES DE INFLAMABILIDADE

Os limites de inflamabilidade são os principais parâmetros que representam as características de inflamabilidade de combustíveis (CORONADO et al., 2012), sendo essenciais para avaliação de riscos e considerações de segurança no

armazenamento, processamento, manuseio e transporte de misturas líquidas ou gasosas de combustíveis (TINGGUANG et al, 2013).

2.5.1. Definição e importância

Para melhor entender o conceito de limite de inflamabilidade é importante relembrar algumas características básicas que regem o fenômeno de combustão. A combustão é uma reação exotérmica entre um combustível e um oxidante, que na maioria das vezes é o ar. A combustão pode ser sustentada somente se o calor liberado for maior do que o absorvido pelas vizinhanças, sendo que reações de chama para componentes líquidos só ocorrem na fase gasosa. Combustível e oxidante não necessariamente reagem quando em contato pois as taxas de reação sob determinadas condições podem ser extremamente baixas (VIDAL et al., 2004). Neste contexto, sabe-se por exemplo que uma mistura dentro do limite de inflamabilidade precisa de uma determinada quantidade de energia antes da reação tornar-se auto-sustentável, a qual dá-se o nome de Mínima Energia de Ignição (MEI). Esta propriedade depende essencialmente do tipo de combustível, da temperatura e da pressão da mistura (GLASSMAN, 2001).

A definição geralmente aceita de limite de inflamabilidade é de que este representa a fração volumétrica mínima e máxima de combustível (em fase vapor) em uma mistura com ar, que quando em contato com uma fonte de ignição com energia igual ou superior a MEI, permite a propagação de uma chama estável (SPALDING, 1957; CORONADO et al., 2012). Muitas vezes também tratados como limites de explosividade (SMEDT et al., 1999), esta propriedade também é caracterizada como o intervalo de concentração onde uma mistura ar-combustível pode sofrer uma combustão autossustentada quando uma fonte de ignição atua (ZHAO, 2008). Em concentrações de combustível acima do Limite Superior de Inflamabilidade (LSI) a mistura é deficiente em oxigênio e a chama não propagar-se-á, enquanto que abaixo do Limite Inferior de Inflamabilidade (LII) o mesmo fenômeno ocorre porque a mistura envolve uma quantidade insuficiente de combustível (ZHAO, 2008).

Deve-se ressaltar que diferentemente de misturas dentro dos limites de inflamabilidade, as misturas ar-combustível dentro dos limites de ignição se caracterizam pela formação de chamas instáveis que permanecem próximas a fonte

de ignição. Os limites de ignição são menos importantes do que os de inflamabilidade pois para propósitos de segurança em processos as condições que permitem a propagação de chamas são mais relevantes do que as que permitem a simples ignição da mistura (COWARD e JONES, 1952). Devido ao fato da ignição ser um fenômeno que ocorre em condições menos restritivas, os intervalos de ignição são mais amplos do que os intervalos de inflamabilidade. Em outras palavras, os LII são superiores aos limites inferiores de ignição, e os LSI são inferiores aos limites superiores de ignição.

Várias idéias surgiram ao longo dos anos para explicar o fenômeno da combustão e a relação com os experimentos desenvolvidos nas indústrias de processo para determinar os limites de inflamabilidade. É importante notar a distinção entre o uso do termo inflamabilidade pela comunidade de pesquisa em segurança de processos e pela comunidade de pesquisa em combustão básica. Os estudos em segurança de processos estão preocupados com a determinação experimental de concentrações limitantes além das quais assegura-se que a combustão não irá ocorrer, enquanto a pesquisa básica trabalha estes conceitos de forma mais detalhada no sentido de explicá-lo de modo fenomenológico (PFAHL et al., 2000).

Os limites de inflamabilidade têm sido minuciosamente discutidos na literatura científica, e provavelmente os primeiros trabalhos acerca deste tema foram os desenvolvidos por Coward e Jones (1952) e por Zabetakis (1965), ambos para o Departamento de Minas do governo norte-americano. Posteriormente, Kuchta (1985) ampliou os dados obtidos por Zabetakis e atualmente, a NFPA (National Fire Protection Agency) disponibiliza um grande banco de dados para a consulta dos valores destes parâmetros. Entretanto, a maioria dos valores reportados na literatura referem-se a componentes puros e a 25 °C, condições que diferem muito da realidade industrial que opera a elevadas temperaturas e normalmente com misturas, e para estas condições, os dados reportados são escassos (ROWLEY et al., 2011).

2.5.2. Métodos padrões para determinação de limites de inflamabilidade

A determinação experimental dos limites de inflamabilidade está intrinsecamente ligada ao aparato utilizado e aos critérios utilizados para determinar

quando ocorre propagação de uma chama (PFAHL et al., 2000). Embora métodos para a determinação experimental de limites de inflamabilidade para gases e líquidos sejam conhecidos a tempos, e tenham ocorrido várias tentativas para unificá-los, ainda não foi possível obter um método padrão universal, visto que os resultados obtidos pelos diferentes procedimentos experimentais são diferentes (ZHAO, 2008).

Podemos classificar os métodos-padrão existentes para a determinação de limites de inflamabilidade em duas categorias. Estes métodos, resumidamente reportados na Figura 2.3, são divididos entre os que usam o critério visual para identificar a composição que permite a formação e propagação de chamas, e os que empregam o critério de diferença de pressão para o mesmo propósito.

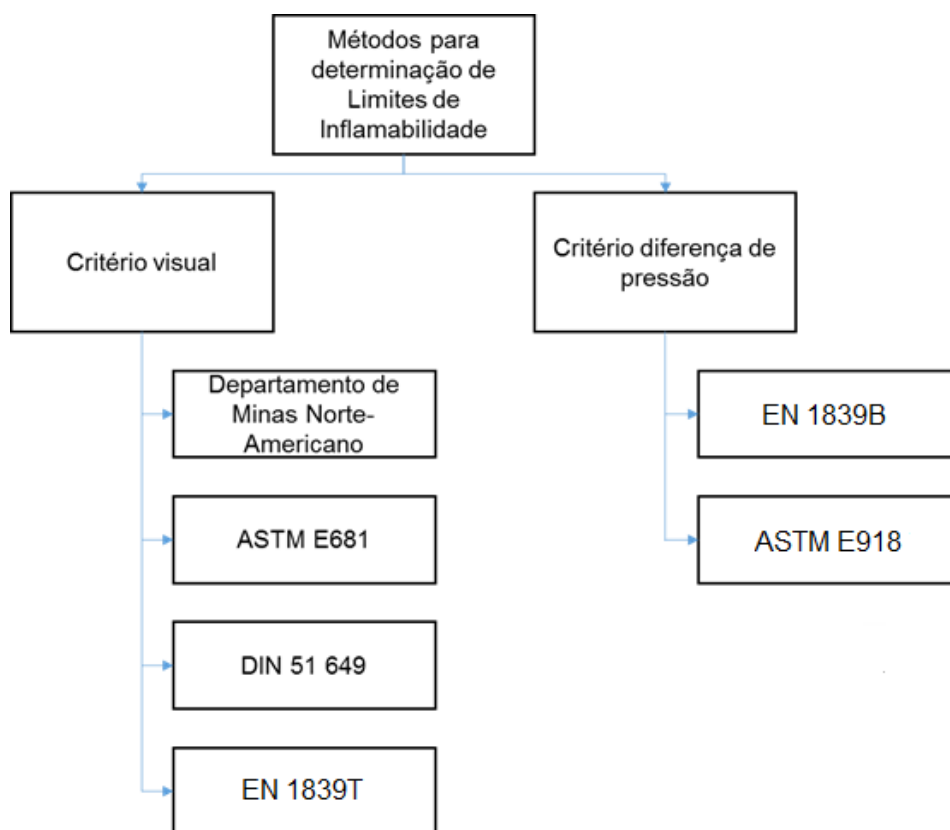


Figura 2.3 Resumo dos métodos padrões mais utilizados para a determinação de limites de inflamabilidade.

2.5.2.1. Critério visual

O critério visual foi o primeiro utilizado para a determinação de limites de inflamabilidade. Baseia-se na constatação visual da propagação de uma chama em

um tubo de combustão (LEWIS e VON ELBE, 1961), utilizando-se um tubo de combustão transparente.

O padrão alemão DIN 51 649 define como critério visual apenas a propagação da chama, sem definir o deslocamento mínimo necessário da chama a partir da fonte de ignição para se ter um teste positivo. O tubo de combustão deve ser cilíndrico, ter diâmetro interno de 0,06 m e uma altura da fonte de ignição ao final do tubo de 0,3 m, resultando em um volume final aproximado de 0,85 L para a câmara de combustão. Como fonte de ignição, deve ser utilizada uma centelha de alta tensão (GERMAN STANDARD, 2001).

A norma europeia EN 1839T define dois critérios visuais. O primeiro requer o desprendimento da chama por uma distância mínima de 0,1 m da fonte de ignição. O segundo critério, requer que a chama atinja o topo do cilindro com uma distância mínima de 0,24 m. O tubo deve também ser cilíndrico, ter diâmetro interno de 0,08 m, com altura da fonte de ignição ao final do tubo também de 0,3 m, resultando em uma câmara de combustão com volume aproximado de 1,5 L (EUROPEAN STANDARD, 2003).

Por fim, a norma ASTM E681, requer a utilização de câmaras de combustão esféricas com diâmetros internos de 0,222 m ou 0,295 m, ou seja com volumes de 5 L ou 12 L, respectivamente. Os critérios visuais utilizados dependem do volume da câmara de combustão. Para o vaso de 5 L a propagação da chama deve ocorrer para cima e para fora a partir da fonte de ignição, na direção das paredes, por uma distância mínima de 0,013 m. Para o frasco de 12L a propagação da chama também deve ser para cima e para fora da fonte de ignição, na direção das paredes da câmara de combustão (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2010).

Apesar de não ser um método experimental padrão, o método utilizado pelo Departamento de Minas Norte Americano é amplamente utilizado, e muitos dos valores de limites de inflamabilidade hoje disponíveis na literatura foram obtidos através deste método (COWARD e JONES, 1952; NFPA, 2010). Neste caso, o tubo de combustão apresenta geometria cilíndrica, com diâmetro interno de 0,05 m e altura mínima de 1 m. O critério visual utilizado para determinar uma mistura como inflamável é o desprendimento da chama da fonte de ignição até pelo menos a metade da altura do tubo (ZABETAKIS, 1965).

Vale ressaltar que em ensaios de investigação de limites de inflamabilidade, a chama pode propagar-se para cima ou para baixo da fonte de ignição. Entretanto, os intervalos encontrados em ensaios com propagação ascendente da chama são em geral maiores do que os determinados em outras direções de propagação. Desta forma, para a segurança na operação de processos industriais, estes são os valores que devem ser adotados como referência de risco (COWARD e JONES, 1952). Na Tabela 2.3, podemos observar claramente este comportamento.

Tabela 2.3 Efeito da direção de propagação da chama na determinação dos limites de inflamabilidade. FONTE: Adaptado (WHITE, 1924).

Mistura	Direção	LII	LSI
metano-ar	ascendente	5,35	14,85
	horizontal	5,4	13,95
	descendente	5,9	13,35
pentano-ar	ascendente	1,42	8
	horizontal	1,44	7,45
	descendente	1,48	4,64
benzeno-ar	ascendente	1,45	7,45
	horizontal	1,46	6,65
	descendente	1,48	5,55

2.5.2.2. Critério de diferença de pressão

Os métodos freqüentemente utilizados e que empregam o critério de diferença de pressão são as normas EM 1839B e ASTM E918. Em ambas, é reconhecido que resultados obtidos em câmaras de combustão com volumes maiores são mais confiáveis (CORONADO et al., 2012). Diferentemente dos métodos que empregam critério visual, os métodos baseados em diferença de pressão requerem que o vaso para o teste de inflamabilidade seja fechado.

O padrão europeu EN 1839B requer uma câmara de combustão de geometria esférica, fechada, e com volume maior que 5 L. Como critério para constatação positiva de uma combustão com propagação de chama, é necessário que ocorra uma variação de pressão maior ou igual a 5% da pressão absoluta inicial (EUROPEAN STANDARD, 2003). O teste padrão ASTM E918 é um método

empregado para determinar limites de inflamabilidade a elevadas pressões e temperaturas. Neste caso utiliza-se uma câmara de combustão cilíndrica com paredes resistentes e de metal. Um aumento de pressão de no mínimo 7% da pressão absoluta inicial é o critério aceito para identificar uma mistura dentro do intervalo de inflamabilidade (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011).

2.5.3. Parâmetros que afetam os limites de inflamabilidade

Os valores experimentais de limites de inflamabilidade podem ser afetados principalmente pela temperatura, pressão, e pelas características da vizinhança (ZABETAKIS, 1965).

As variações normais na pressão atmosférica não tem efeito apreciável sobre os limites de inflamabilidade. Normalmente, reduzir a pressão abaixo de 101,3 kPa causa um estreitamento do intervalo de inflamabilidade, aumentando o limite inferior e reduzindo o superior, até que em uma determinada condição de pressão os limites irão coincidir, e a partir deste ponto, não ocorrerá mais a propagação de chama (COWARD e JONES, 1952). Geralmente para pressões acima da atmosférica verifica-se que o limite inferior sofre ligeira redução, permanecendo praticamente inalterado, enquanto o superior apresenta aumento significativo (ZABETAKIS, 1965). Comportamento semelhante foi constatado por Kondo et al. (2011a) ao estudar a influência da pressão nos limites de inflamabilidade de difluorometano e metano. Liu e Zhang (2014), ao estudarem misturas ar-hidrogênio, também constataram efeito semelhante da pressão.

A propagação da chama, na determinação dos limites de inflamabilidade, depende da transferência de energia da reação de combustão para o combustível ainda não reagido e, em uma reação com reagente limitante, a quantidade de energia disponível é suficiente somente para a manutenção da reação. Portanto, qualquer efeito que reduza a energia disponível, irá afetar os limites encontrados. Desta forma, é necessário trabalhar com câmaras de combustão grandes o suficiente para que o efeito da perda de calor por suas paredes possa ser negligenciado (COWARD e JONES, 1952). Neste sentido, é natural que dentre os parâmetros que afetam os limites de inflamabilidade, a temperatura inicial ou de alimentação da mistura apresente grande influência na determinação destas

propriedades. Para que a propagação da chama ocorra, a camada de combustível adjacente a que está em reação deve estar em temperatura tal, que entre em combustão rapidamente. Se o combustível já for alimentado na câmara de combustão em elevada temperatura, menos calor precisará ser fornecido pela camada em combustão, portanto o limite inferior de inflamabilidade será reduzido pelo aumento da temperatura inicial da mistura, enquanto o limite superior será aumentado, ampliando desta forma, o intervalo de inflamabilidade da mistura combustível (COWARD e JONES, 1952).

Para os propósitos desta investigação é importante ressaltar que é bem estabelecido na literatura que existe uma relação linear entre os limites de inflamabilidade e a temperatura (MARMENTINI e ZANOELO, 2011; KONDO et al. 2011b). A Figura 2.5, extraída do trabalho de Kondo et al. (2011b), evidencia claramente a correlação entre estas variáveis.

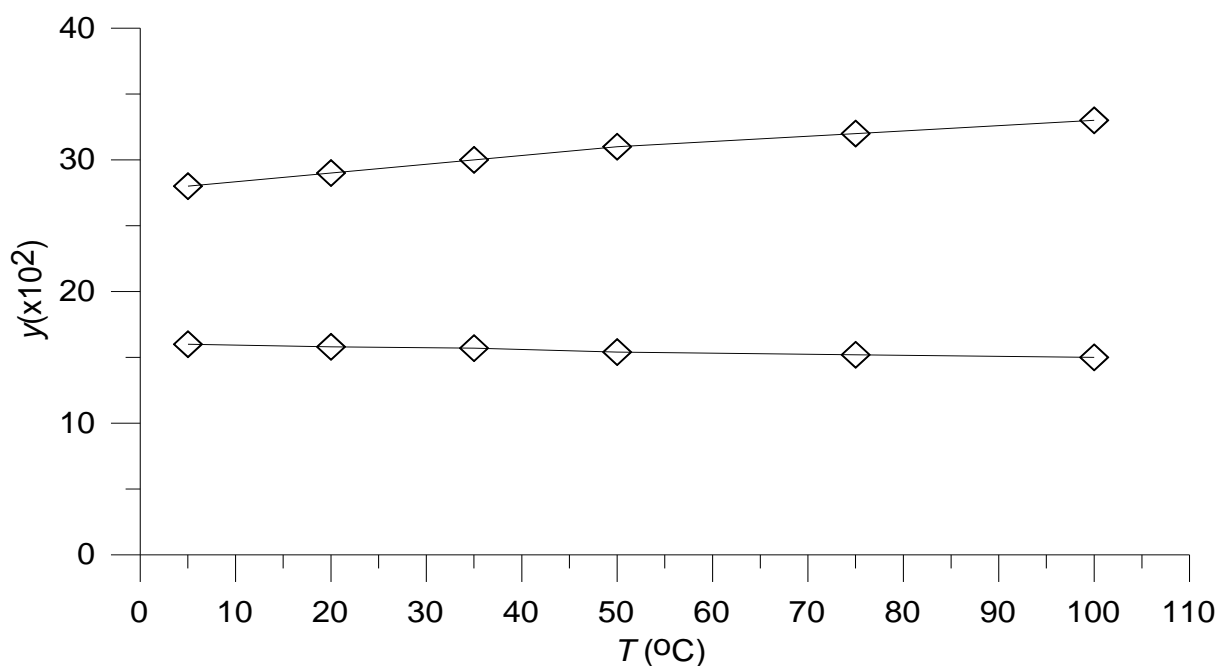


Figura 2.4 Dependência dos limites de inflamabilidade da amônia com a temperatura. Fonte: Adaptado (KONDO et al., 2011b).

Vários trabalhos foram desenvolvidos no sentido de propor equações que correlacionassem os LI com a temperatura inicial da mistura. Por exemplo, os limites de inflamabilidade para uma mistura ar-hidrocarbonetos a pressão atmosférica e temperatura inicial T podem ser prontamente determinados desde que sejam apenas

conhecidos os *LII* e *LSI* a 25 °C (ZABETAKIS, 1965; ZHAO, 2008; DRYSDALE, 2011). Crowl e Louvar (2002), também propuseram equações que retratam uma dependência linear entre este fator e os LI, porém suas expressões não somente demandam o conhecimento dos limites a 25 °C, mas também das entalpias de combustão dos componentes a 25 °C, como pode ser verificado nas Equações (2.1) e (2.2).

$$LII = LII_{25^{\circ}\text{C}} \left[1 - \frac{3,138(T - 25)}{(-\Delta H_c)} \right] \quad (2.1)$$

$$LSI = LSI_{25^{\circ}\text{C}} \left[1 + \frac{3,138(T - 25)}{(-\Delta H_c)} \right] \quad (2.2)$$

2.5.4. Métodos teóricos para determinação de limites de inflamabilidade

Devido à importância do conhecimento de propriedades de inflamabilidade de compostos para os fins já mencionados, pesquisa extensiva tem sido realizada para estimativa teórica dos limites de inflamabilidade de substâncias puras e de misturas. Os métodos mais rigorosos são baseados em modelos cinéticos detalhados que consideram as perdas de calor e o impacto da fonte de ignição. Entretanto, existem também modelos mais simplificados, mas que ainda apresentam uma certa base fenomenológica, como aqueles baseados em teorias térmicas e métodos de contribuição de grupos, e correlações de caráter essencialmente empírico (BRITTON, 2002).

Visto que o foco da presente investigação é a determinação experimental de limites de inflamabilidade, nesta seção serão apenas reportados de forma superficial alguns dos métodos semi-empíricos e empíricos reportados na literatura, com referências para uma eventual análise mais detalhada das particularidades das metodologias. Exceção será feita a descrição da regra de mistura de Le Chatelier, a qual será apresentada de modo detalhado, pois permite a estimativa de limites de inflamabilidade de misturas de combustíveis a partir do conhecimento da mesma propriedade para componentes puros, o que está diretamente relacionado aos objetivos da investigação.

O cálculo de temperatura de chama adiabática tornou-se uma poderosa ferramenta para estimar o *LII* de misturas gasosas. Edgerton e Powling (1948) inicialmente observaram que a temperatura de chama na queima de parafinas leves é aproximadamente constante, mas foi Melhem (1997) que posteriormente utilizou esta aproximação para estimar limites de inflamabilidade. O limite de inflamabilidade está associado a uma determinada temperatura crítica da reação, que pode ser assumida como equivalente à temperatura de chama adiabática na composição que corresponde ao *LII* (ZHAO, 2008);

O conceito teórico da contribuição de grupos tem sido amplamente estudado e utilizado para a estimativa de propriedades de substâncias puras e misturas, como a temperatura e pressão crítica, temperatura de ebulição, volume molar, viscosidade, capacidade calorífica, energia livre de Gibbs, entre outras (REID et al., 1987). Albahri (2003) mostrou que os limites de inflamabilidade são também propriedades macroscópicas dos compostos que estão relacionadas com a estrutura da molécula, e estabeleceu uma expressão quantitativa que permite determinar os limites de inflamabilidade a partir da contribuição de grupos;

A modelagem número *F* foi proposta por Kondo et al. (2001). O número *F* é um índice entre zero e um que representa o grau de inflamabilidade de um composto. Sua estimativa é feita a partir de uma expressão algébrica que depende: a) da característica da cadeia principal da molécula combustível; b) do número de grupos carbonila, éster, e imina; c) do número de carbonos na cadeia principal, e eventualmente do número total de átomos de hidrogênio; d) do número de anéis alifáticos e aromáticos; e) do número total de insaturações na cadeia; f) do número de átomos de F, Cl, Br e grupos COOH, OH, CN, NO₂ e NH₂. Uma vez estimado este número, a determinação dos LI torna-se trivial e pode ser feita com duas equações algébricas distintas, explícitas nas variáveis de interesse, que adicionalmente requerem o conhecimento da concentração estequiométrica de combustível e do peso molecular da espécie comburente.

Como mencionado anteriormente, expressões de caráter puramente empírico são também reportadas na literatura para cálculo dos limites de inflamabilidade. Por exemplo, Spakowski e Jones propuseram relações que permitem estimativas grosseiras de LI para combustíveis puros que dependem da entalpia de combustão ou a concentração estequiométrica do combustível (BODURTHA, 1980). Devido a importância dos hidrocarbonetos e os riscos inerentes as operações industriais

envolvendo este tipo de combustível, uma equação empírica para estimativa de seus LI também é disponível na literatura (SHIMY, 1970). Nesta equação, a determinação do LII depende somente do número de átomos de carbono na molécula, enquanto que a estimativa do LSI envolve o número de átomos de carbono e de oxigênio (SHIMY, 1970).

2.5.4.1. Regra de mistura de Le Chatelier

Embora a expressão proposta por Le Chatelier para a estimativa de limites de inflamabilidade para misturas seja antiga e de simples utilização, a mesma continua sendo amplamente utilizada e reportada na literatura (STREHLOW, 1985; CROWL e LOUVAR, 2002; WIERZBA e KILCHYK, 2001; ALBAHRI, 2003).

Em seus experimentos utilizando metano e outros hidrocarbonetos leves, Le Chatelier obteve a Equação (2.3), que estima o LII para misturas gasosas (AMERICAN SOCIETY OF HEATING, REFRIGERATING AND AIR CONDITIONING ENGINEERS, 1999). Kondo et al. (2006) demonstraram que a regra de mistura de Le Chatelier pode ser ampliada para a estimativa do LSI de algumas misturas de combustíveis, fornecendo resultados com precisão aceitável através da aplicação da Equação (2.4).

$$LII = \left(\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{LII_i} \right)^{-1} \quad (2.3)$$

$$LSI = \left(\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{LSI_i} \right)^{-1} \quad (2.4)$$

Nas Equações (2.3) e (2.4) x_i corresponde à fração molar dos diferentes combustíveis na mistura combustível, enquanto que LII_i e LSI_i representam o limite inferior e superior de inflamabilidade do i -ésimo componente combustível, respectivamente.

É importante ressaltar que a regra de Le Chatelier é aplicável somente para mistura de gases contendo unicamente componentes inflamáveis, não podendo ser utilizada em misturas que contenham gases não inflamáveis (KONDO et al., 2006).

2.5.5. Limites de inflamabilidade e demais propriedades termofísicas de interesse dos combustíveis puros utilizados

Para a validação do procedimento experimental e dos resultados obtidos através desta investigação, inicialmente foram realizados ensaios com compostos onde os limites de inflamabilidade são conhecidos e disponíveis na literatura. Desta forma, a Tabela 2.4 reúne dados experimentais de limites de inflamabilidade para os compostos utilizados nos testes de inflamabilidade. Todos estes dados são referenciados na temperatura de 25 °C e pressão de 101,3 kPa.

Tabela 2.4 Valores experimentais de limites de inflamabilidade para a validação do procedimento experimental.

Composto	<i>LII</i>	<i>LSI</i>	Referência
acetona	2,6	13	GLASSMAN (1996)
etanol	3,7	19	BROOKS e CROWL (2007)
<i>iso</i> -butanol	1,7	10,6	MUJUMDAR (2015)
<i>iso</i> -octano	1	6,0	CHEREMISINOFF (1999)
<i>n</i> -heptano	1,1	6,7	KUCHTA (1985)

A Tabela 2.5 reporta a temperatura de ebulição dos componentes puros devido ao fato dos testes de inflamabilidade terem sido conduzidos a temperaturas que garantiam que o combustível estivesse em fase vapor. As densidades dos combustíveis em fase líquida e os seus respectivos pesos moleculares são também apresentados na mesma tabela por serem necessários nos cálculos dos limites de inflamabilidade.

Tabela 2.5. Propriedades físicas dos compostos utilizados. FONTE: Adaptado, (PERRY e GREEN, 2007)

Composto	<i>T</i> ebulição (°C)	ρ_{cl} a 25 °C (kg m ⁻³)	<i>PM</i>
acetona	56	791	58,1
etanol	78,4	789	46,1
<i>iso</i> -butanol	108	802	74,2

Continuação da Tabela 2.5.

Composto	$T_{\text{ebulição}} (^{\circ}\text{C})$	ρ_{cl} a 25 $^{\circ}\text{C}$ (kg m^{-3})	PM
<i>iso</i> -octano	99,5	692	114,2
<i>n</i> -heptano	98,4	690	100,2

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo tem por objetivo explicar sobre detalhes acerca dos materiais, equipamentos e métodos utilizados nesta investigação para a determinação dos limites de inflamabilidade das misturas de *iso*-butanol e gasolina sintética.

3.1. REAGENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho, limitam-se aos combustíveis de interesse, solventes inflamáveis utilizados para a validação do método experimental, e o oxidante para a reação de combustão.

O oxidante escolhido influencia nos limites de inflamabilidade que serão determinados para a mistura. Os limites superiores de inflamabilidade tendo o oxigênio como oxidante são notavelmente superiores aos encontrados quando emprega-se ar, fazendo com que o intervalo de inflamabilidade seja sempre maior com oxigênio do que com ar. Os limites inferiores de inflamabilidade por sua vez, apresentam pouca ou nenhuma variação com o oxidante escolhido para a reação de combustão (COWARD e JONES, 1952).

Considerando a maior importância prática dos limites de inflamabilidade de uma mistura ar-combustível, visto que esta condição assemelha-se mais com o cenário real encontrado em processos industriais e unidades de armazenamento de combustíveis, optou-se por utilizar como oxidante ar disponível na pressão atmosférica.

A umidade relativa do ar utilizado não foi um parâmetro controlado, pois trata-se de uma variável constantemente negligenciada na literatura. Em adição, estudos realizados por Wu et al. (2013) e Kondo et al. (2012) para a verificar a influência da umidade na determinação de limites de inflamabilidade de fluidos refrigerantes, evidenciaram a baixa influência da umidade do ar nestes parâmetros, corroborando a hipótese de que esta variável pode ser negligenciada.

3.1.1. Gasolina sintética

Gasolinas apresentam grande complexidade em suas composições, devido principalmente a origem do petróleo e ao processo de refino empregado para sua obtenção (WALLINGTON et al., 2006). Neste sentido, muitas investigações focadas na descrição detalhada da queima da gasolina, empregam um combustível substituto ("surrogate fuel") que apresentam propriedades análogas as da gasolina original, como por exemplo a octanagem.

Os combustíveis substitutos mais comuns para a gasolina podem ser monocomponentes, onde na maioria dos casos o *iso*-octano é utilizado, ou multicomponentes. Entre os multicomponentes, destaca-se a utilização de misturas binárias de *iso*-octano e *n*-heptano, extensivamente utilizadas na investigação de propriedades e modelos cinéticos (ANDRAE, 2008). Neste trabalho, a gasolina sintética utilizada foi composta por uma mistura contendo 13% de *n*-heptano e 87% de *iso*-ctano em volume em fase líquida, simulando uma gasolina de octanagem 87.

3.1.2. Combustíveis empregados

Os critérios empregados para a definição dos combustíveis utilizados nesta investigação, foram a complexidade do composto e a disponibilidade de dados físico-químicos na literatura, para utilização na etapa de validação do procedimento experimental. A Tabela 3.1, reúne informações sobre o fabricante e a pureza dos combustíveis líquidos utilizados, visto que esta última, é uma propriedade que pode vir a causar impactos sobre os procedimentos ou resultados obtidos. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico PA.

Tabela 3.1 Combustíveis utilizados nos ensaios experimentais.

Composto	Pureza (%)	Marca
Acetona	99,5	Biotec
Álcool Etílico	99,5	Labsynth
<i>iso</i> -octano	99,84	Neon
<i>n</i> -heptano	99,0	Vetec
<i>Isobutanol</i>	99,5	Neon

Os ensaios realizados com os combustíveis apresentados na Tabela 3.1 objetivaram testar e validar o aparato experimental, em especial em aspectos relacionados à eficiência do pré-misturador, potência da fonte de ignição e eficiência do processo de vaporização de amostras líquidas, buscando eliminar possíveis problemas de condensação na região de alimentação do tubo de combustão. Somente após a realização de ensaios preliminares envolvendo estes combustíveis e a comparação com os dados disponíveis na literatura é que foram conduzidos os experimentos para a determinação dos limites de inflamabilidade das misturas de *iso*-butanol e gasolina sintética.

3.2. APARATO EXPERIMENTAL

A Figura 3.1 é uma representação esquemática do aparato experimental utilizado para a determinação dos limites de inflamabilidade dos compostos em estudo.

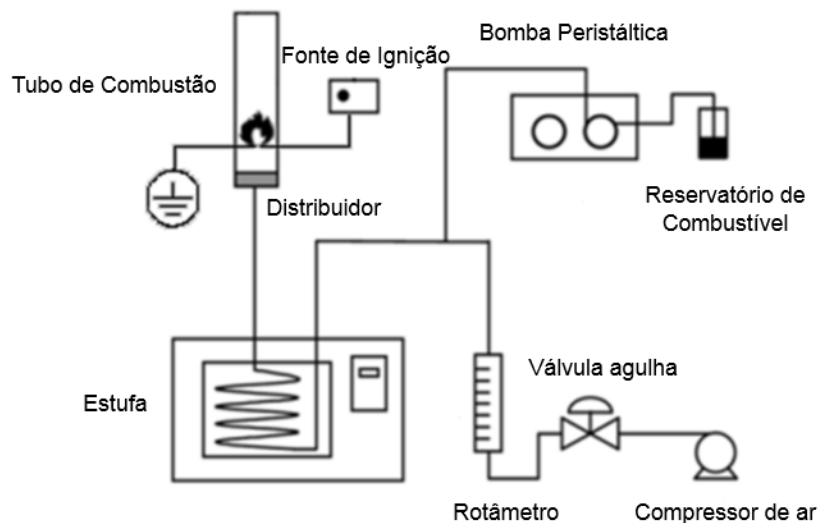


Figura 3.1 Esquema do aparato experimental.

Como a reação de combustão para combustíveis líquidos só se dá na fase gasosa (VIDAL et al., 2004), foi necessário vaporizar os combustíveis para a realização dos ensaios para determinação dos limites de inflamabilidade. Dentre os vários esquemas de vaporização reportados na literatura, optou-se pela utilização de

uma serpentina de cobre, com comprimento aproximado de 1,5 m e diâmetro interno de $12,7 \times 10^{-3}$ m, acondicionada em uma estufa com convecção forçada (NOVA ÉTICA, modelo 400-2ND), utilizada como fonte de calor para a vaporização. A obtenção de vapores acima da condição de saturação foi controlada pelo ajuste de temperatura na estufa, que era também monitorada através de um termopar do tipo K, conectado a um termômetro digital portátil (INSTRUTHERM, modelo TH-060). O termômetro encontrava-se inserido no tubo de combustão, logo abaixo da fonte de ignição, de modo a medir a temperatura dos gases não reagidos.

A fim de evitar condensação do combustível na parede do tubo de combustão, no início de cada novo ensaio de inflamabilidade somente ar puro aquecido pela serpentina era inserido no aparato. Somente após o aquecimento do tubo até uma temperatura próxima da temperatura da mistura ar-combustível não reagida é que o combustível era alimentado no sistema (serpentina+tubo). A não visualização de condensado no tubo de combustão foi assumida como garantia da vaporização completa da amostra.

Para a injeção de combustível no sistema de vaporização utilizou-se de uma bomba peristáltica (MILAN, modelo 1001) com regulagem de vazão nominal no intervalo de $0,1 \text{ L min}^{-1}$ a 10 L min^{-1} . A fim de obter uma correlação entre a vazão volumétrica de líquido e a regulagem impressa na bomba em rpm, foram realizados ensaios de calibração, cujos resultados serão apresentados posteriormente neste trabalho. A calibração da bomba foi conduzida fixando-se a rotação dos rolos de deslocamento de líquido, de modo a bombear uma determinada massa de água a temperatura ambiente por um determinado intervalo de tempo medido com um cronômetro. A massa de água deslocada nas diferentes regulagens de rotação da bomba foi determinada com balança analítica com incerteza de $\pm 10^{-7}$ kg (RADWAG WAGI ELEKTRONICZN, modelo AS 220/C/2). Neste tipo de bomba um volume fixo de líquido é sempre deslocado para uma determinada rotação. Sendo assim, a fim de se estimar a vazão volumétrica de combustível utilizado nos ensaios em uma determinada regulagem de rotação da bomba, é necessário uma correção da vazão mássica de água dada pela curva de calibração, o que pode ser feito com a Equação (3.1):

$$Q_c = \frac{\dot{m}_w}{\rho_w} \quad (3.1)$$

onde ρ_w e \dot{m}_w são a densidade a temperatura ambiente (999,97 kg m⁻³) (SMITH et al., 2004), e a vazão mássica da água dada pela curva de calibração, respectivamente.

Para o fornecimento do oxidante foi utilizado um compressor de ar (SCHULZ, modelo MSV 6/30) com deslocamento teórico de 170 L min⁻¹ e potência nominal de 746 W, operando a pressão atmosférica. A vazão de ar na alimentação foi controlada manualmente através de uma válvula agulha e medida por rotâmetros. Em função do grande intervalo de vazão de ar requerido para os experimentos, optou-se por utilizar dois rotâmetros. O primeiro destes (DWYER, modelo RMA-26), tratado aqui como rotâmetro 1, era construído em policarbonato transparente com intervalo de leitura de 0,5 a 5,0 L min⁻¹ e precisão de 4%. O segundo rotâmetro (Central Scientific Company), tratado aqui como rotâmetro 2, apresentava uma estrutura metálica e um corpo de vidro e permitia leituras máximas de vazão iguais a 15 L min⁻¹, com precisão de 5%. Em particular, os ensaios de determinação dos limites inferiores envolveram o rotâmetro 1, enquanto os de obtenção dos limites superiores envolveram o rotâmetro 2. O rotâmetro 1 foi adquirido previamente calibrado, mas passou por processo de recalibração. Este procedimento consistiu em fixar-se o indicador de vazão do rotâmetro em uma determinada posição da escala de leitura do mesmo através da passagem controlada de ar pelo interior do dispositivo. O fluxo de saída foi direcionado a uma bureta onde se encontrava uma película móvel formada com detergente líquido. O volume de ar deslocado, indicado pela película, em um certo intervalo de tempo permitia uma leitura precisa de vazão, a qual era correlacionada ao valor apontado pelo indicador na escala do rotâmetro. O procedimento foi repetido até o maior valor de vazão indicado pelo rotâmetro, obtendo-se assim a confirmação dos resultados de medição do rotâmetro. O procedimento empregado para a calibração do rotâmetro 2 foi o mesmo do empregado para a verificação da vazão do rotâmetro 1.

Como anteriormente apresentado na Revisão Bibliográfica, existem diversos métodos padrões disponíveis para a determinação experimental de limites de inflamabilidade. Nesta investigação, utilizou-se um tubo cilíndrico de combustão com geometria idêntica a do tubo empregado em ensaios que adotam a norma alemã DIN 51 649-1 (GERMAN STANDARD, 2001) como referência. Entretanto, como será

visto na sequência, um critério mais restritivo do que o simples descolamento da chama da fonte de ignição, definido por esta norma, foi presentemente utilizado.

O tubo de combustão utilizado possuía diâmetro interno de 0,06 m com distância de 0,3 m entre a fonte de ignição e a extremidade superior do tubo, resultando em um volume de aproximadamente 0,85 L. Uma placa dispersora de sílica com espessura de 4×10^{-3} m e diâmetro igual ao do tubo de combustão foi instalada na região de entrada do tubo para assegurar a mistura efetiva do ar com o combustível. Um dispositivo elétrico (usina de ignição, ou transformador de tensão) (PIROMATIC, modelo 8 saídas) foi empregado para gerar uma diferença de potencial mínima da ordem de 10^4 volts, a fim de formar um arco voltaico utilizado como fonte de ignição nos ensaios de inflamabilidade.

3.3. MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE

Usualmente, os limites são obtidos experimentalmente, determinando a composição limitante entre misturas inflamáveis e não-inflamáveis (ZABETAKIS e RICHMOND, 1953). Desta forma, a quantidade de combustível ou ar na mistura foram variados, de forma a identificar as frações volumétricas de combustível que delimitam a região inflamável da não inflamável, em uma determinada condição de operação. Conhecidos estes valores, os LI podem então ser prontamente calculados através das Equações (3.2) e (3.3):

$$LII = \frac{1}{2}(y_{g,n} + y_{l,f}) \quad (3.2)$$

$$LSI = \frac{1}{2}(y_{g,f} + y_{l,n}) \quad (3.3)$$

onde $y_{g,n}$ e $y_{l,n}$ representam respectivamente a maior e a menor fração volumétrica de combustível na mistura não inflamável; enquanto que $y_{g,f}$ e $y_{l,f}$ são respectivamente a maior e a menor fração volumétrica de combustível na mistura inflamável. Todas as frações volumétricas em questão referem-se a valores da mistura ar-combustível em fase gás na T e P investigadas.

Uma mistura era considerada inflamável se houvesse propagação de chama da fonte de ignição até a extremidade superior do tubo em três ensaios repetidos a uma composição fixa da mistura na temperatura e pressão consideradas. No caso de isto não ocorrer, a mistura era considerada não inflamável. Observa-se que no aspecto de deslocamento mínimo da chama, o critério adotado foi diferente do recomendado pela norma DIN 51 649-1.

O volume em fase gás de cada combustível alimentado na câmara de combustão foi computado a partir de um balanço de massa por espécie combustível em regime permanente entre um ponto a montante e a jusante da serpentina de vaporização. A Equação (3.4) representa este balanço:

$$Q_{cv,i} = \frac{Q_{cl,i} \rho_{cl,i}}{\rho_{cv,i}} \quad (3.4)$$

onde $Q_{cv,i}$, $\rho_{cv,i}$ representam respectivamente a vazão volumétrica e a densidade do i -ésimo combustível puro em fase vapor, e $Q_{cl,i}$, $\rho_{cl,i}$ são respectivamente a vazão volumétrica e a densidade do i -ésimo combustível puro em fase líquida. Na hipótese de se ter uma única espécie combustível alimentada no tubo de combustão, então a vazão volumétrica $Q_{cl,i}$ é igual a obtida a partir da Equação (3.1). Se entretanto for alimentado uma mistura de combustíveis com vazão volumétrica total Q_c , e com frações volumétricas na fase líquida z_i , ambas conhecidas, a Equação (3.5) deve ser utilizada para computar $Q_{cl,i}$.

$$Q_{cl,i} = z_i Q_c \quad (3.5)$$

Como todos os experimentos foram conduzidos a pressão atmosférica, a lei dos gases ideais foi utilizada para estimar a densidade do combustível puro na fase vapor (MELLAN, 1950). Esta relação é expressa pela Equação (3.6):

$$\rho_{v,i} = \frac{P(PM_i)}{R(T + 273,15)} \quad (3.6)$$

onde P é a pressão atmosférica, PM_i representa a massa molecular do i -ésimo combustível, R é a constante universal dos gases nas unidades apropriadas e T é a temperatura dos gases não reagidos durante o ensaio de inflamabilidade.

A vazão volumétrica total de combustível na fase vapor é portanto dada pelo somatório das vazões de vapores combustíveis de cada espécie da mistura combustível (Equação 3.7 ou 3.8).

$$Q_{cv} = \sum_{i=1}^n Q_{cv,i} = Q_c \sum_{i=1}^n \frac{z_i \rho_{cl,i}}{\rho_{cv,i}} \quad (3.7)$$

$$Q_{cv} = Q_c \sum_{i=1}^n \frac{z_i \rho_{cl,i}}{\frac{P(PM_i)}{R(T + 273,15)}} = \frac{R(T + 273,15)Q_c}{P} \sum_{i=1}^n \frac{z_i \rho_{cl,i}}{PM_i} \quad (3.8)$$

A vazão volumétrica de ar alimentado na temperatura T do ensaio de inflamabilidade foi estimada pela Equação (3.9):

$$Q_a = Q_{a,25^\circ C} \frac{T + 273,15}{298,15} \quad (3.9)$$

onde $Q_{a,25^\circ C}$ é a vazão volumétrica total de ar a temperatura ambiente medida com os rotâmetros calibrados.

As frações volumétricas de combustível na mistura ar-combustível na temperatura e pressão do ensaio de inflamabilidade são finalmente encontradas com a Equação (3.10).

$$y = \frac{Q_{cv}}{Q_{cv} + Q_a} \quad (3.10)$$

3.4. COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS COMBUSTÍVEIS

As misturas de *iso*-butanol e gasolina sintética foram preparadas de maneira a obter 10 amostras de 100 ml com frações volumétricas de *iso*-butanol variando de 5% em 5% no intervalo de 5% a 25%, obtendo-se assim as amostras denominadas

I5, I10, I15, I20 e I25, respectivamente. Para a preparação da gasolina sintética com octanagem 87, foram preparadas amostras em um balão volumétrico, pipetando 87 mL de *isooctano* com micropipetas monocal de volume variável (LABMATE, modelos LM 1000 e LM 5000) para um balão volumétrico e completando o volume para 100mL com *n*-heptano. Procedimento análogo foi utilizado para a preparação das misturas de gasolina sintética com *iso*-butanol.

O valor máximo para a adição de *iso*-butanol foi estabelecido com base na legislação brasileira vigente na época da investigação, que permitia uma adição máxima de etanol à gasolina. A referência para o etanol foi utilizada pois não existe ainda legislação aplicável para a regulação da adição de *iso*-butanol a gasolina. Apesar da regulamentação brasileira permitir a adição de até 25% de etanol, as misturas com menores concentrações foram investigadas devido a existência de diferentes regulamentações internacionais para a adição de biocombustíveis na gasolina em grandes mercados consumidores.

3.5. VALIDAÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como mencionado anteriormente, foram conduzidos ensaios para a determinação de LI de combustíveis puros com o objetivo de validar o procedimento experimental. Os métodos experimentais e de cálculo para a determinação destes limites foram os mesmos utilizados para a investigação dos limites das misturas de combustíveis de interesse.

Entretanto, como os dados referenciados na literatura foram obtidos na temperatura de 25 °C e pressão de 101,3 kPa, enquanto que nesta investigação os limites são sempre obtidos a temperatura acima da temperatura de ebulição dos combustíveis ou de saturação da mistura, os mesmos não podem ser rigorosamente confrontados. Devido a este fato, e sabendo-se que a variação da temperatura tem efeito linear sobre os limites de inflamabilidade (KONDO et al., 2011b; COWARD e JONES, 1952; DRYSDALE, 2011; CROWL e LOUVAR, 2002), testes adicionais em diferentes temperaturas foram realizados para obter correlações dos limites de inflamabilidade destes compostos com a temperatura. Neste sentido, os LI destes solventes puros podem ser estimados à temperatura ambiente e por fim comparados com a literatura disponível.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão reportados os resultados dos ensaios de calibração dos equipamentos, limites de inflamabilidade dos combustíveis puros em diferentes temperaturas, comparação entre LI estimados nesta investigação e reportados na literatura (para propósito de validação da técnica experimental adotada) e os limites de inflamabilidade experimentais para as misturas de *iso*-butanol e gasolina sintética.

4.1. ENSAIOS DE CALIBRAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS DE MEDIÇÃO UTILIZADOS

Para a determinação dos parâmetros investigados foram requeridas medições de vazões e de temperaturas. Para tanto, foram utilizados dois rotâmetros, um termopar e uma bomba peristáltica, como apresentado na Figura 3.1. Para garantir a confiabilidade dos dados, estes equipamentos de medição foram calibrados como descrito detalhadamente na Secção 3.2.

No caso particular da bomba peristáltica, a vazão era regulada através de um seletor de rotações, e a menor escala em rotações por minuto era igual a uma unidade. A fim de reduzir o erro nas medidas de vazão de combustível, o seletor de rotações foi sempre ajustado para um número inteiro de rotações. Como as vazões requeridas seriam sempre baixas, a bomba foi calibrada no intervalo de 1 a 10 rotações por minuto, garantindo que a calibração tivesse boa representatividade no intervalo de interesse. Tendo em vista que apenas valores inteiros de rotação foram utilizados, os dados de calibração da bomba estão apresentados na Tabela 4.1, e não na forma usual de um gráfico com a respectiva equação de calibração.

Tabela 4.1. Relação entre a regulação de rotação dos rolos de deslocamento de líquido na bomba peristáltica e a vazão volumétrica.

Rotação (rpm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_c \times 10^8 \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$	0,83	1,33	1,67	2,67	3,17	4,00	4,83	5,33	6,00	6,83

A curva de calibração do rotâmetro é apresentada na Figura 4.1, onde Q_n representa a vazão volumétrica nominal e $Q_{a,25^\circ\text{C}}$ é a vazão real correspondente de ar a temperatura ambiente. Como esperado, a reta representada pela Equação 4.1 reproduziu corretamente a relação entre a vazão nominal do rotâmetro e a de oxidante bombeada através da serpentina de aquecimento, para posterior alimentação no tubo de combustão ($R^2=0,995$).

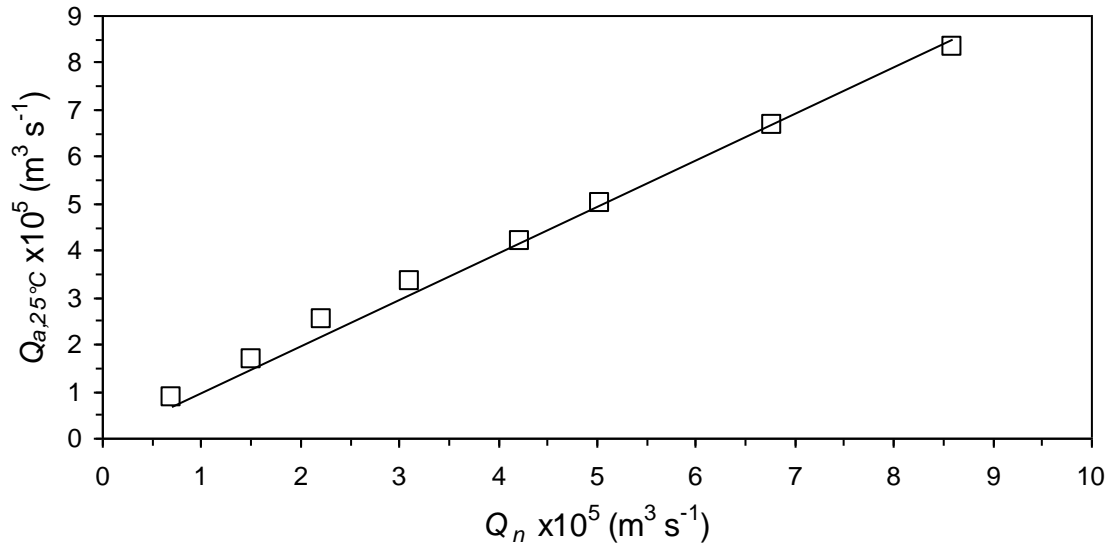


Figura 4.1. Curva de calibração do rotâmetro 1, utilizado para medições de vazões de ar no esquema representado na Figura 3.1.

$$Q_{a,25^\circ\text{C}} = 0,99Q_n \quad (4.1)$$

O rotâmetro 2 foi empregado para ensaios que envolviam vazões de oxidante maiores do que as possíveis de serem mensuradas com o rotâmetro 1. Os dados experimentais e os valores que representam a curva estimada de calibração são reportados na Figura 4.2. A Equação 4.2, com coeficiente ajustados pelo método de Levenberg-Marquadt reproduz aproximadamente 100% das variações reais de vazão de ar registradas pelo rotâmetro ($R^2=0,997$).

$$Q_{a,25^\circ\text{C}} = 1,373Q_n - 0,018(Q_n)^2 \quad (4.2)$$

O termopar utilizado para a medição da temperatura da mistura não queimada, localizado próximo a fonte de ignição, foi calibrado com auxílio de um termômetro de referência. A Figura 4.3 apresenta os valores experimentais e a curva de calibração representada pela Equação (4.3), a qual apresenta um coeficiente de correlação de 0,996.

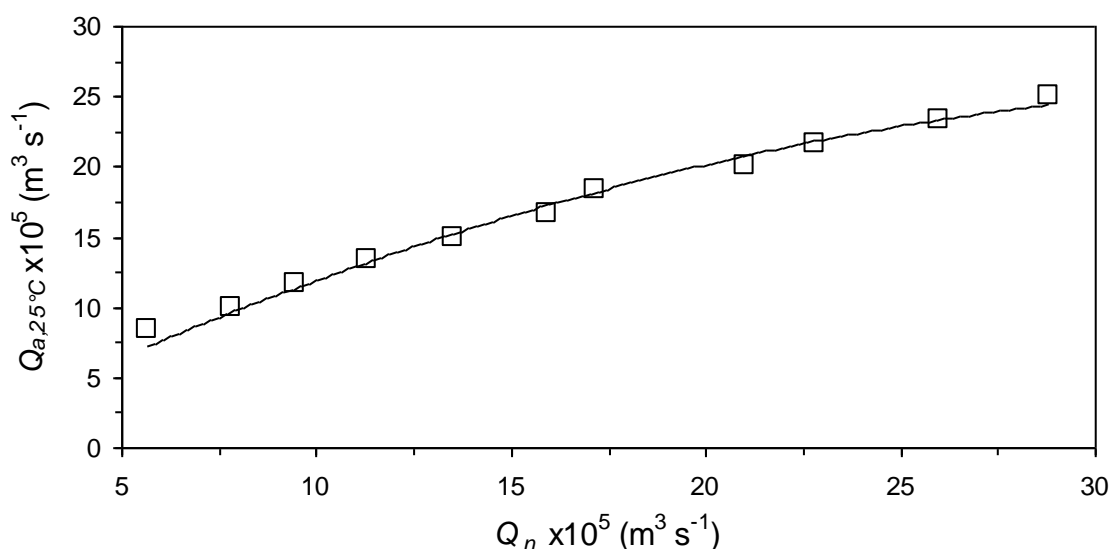


Figura 4.2. Curva de calibração do rotâmetro 2, utilizado para medições de vazões de ar no esquema representado na Figura 3.1.

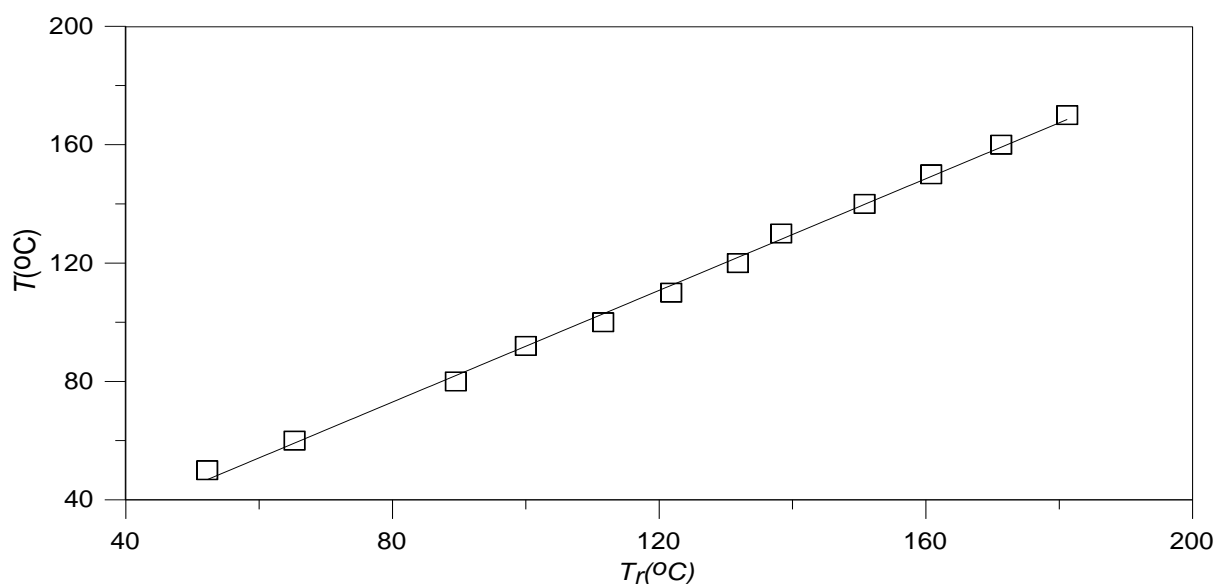


Figura 4.3. Curva de calibração do termopar, utilizado para medições de temperatura da mistura não reagida no tubo de combustão, conforme o esquema apresentado na Figura 3.1.

$$T = 0,98T_r - 6,31 \quad (4.3)$$

4.2. ENSAIOS DE INFLAMABILIDADE DE COMBUSTÍVEIS PUROS, E VALIDAÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DAS MISTURAS

Tendo em vista que os dados de LI referenciados na literatura geralmente referem-se a valores obtidos a 25 °C, condições estas que não conseguiriam ser reproduzidas com o aparato experimental utilizado, ensaios de determinação dos limites de inflamabilidade dos componentes puros foram inicialmente conduzidos em três diferentes temperaturas (superiores a de ebulição do combustível). As Figuras 4.4 a 4.8 apresentam estes resultados para a acetona, etanol, *iso*-butanol, *iso*-octano e *n*-heptano, respectivamente.

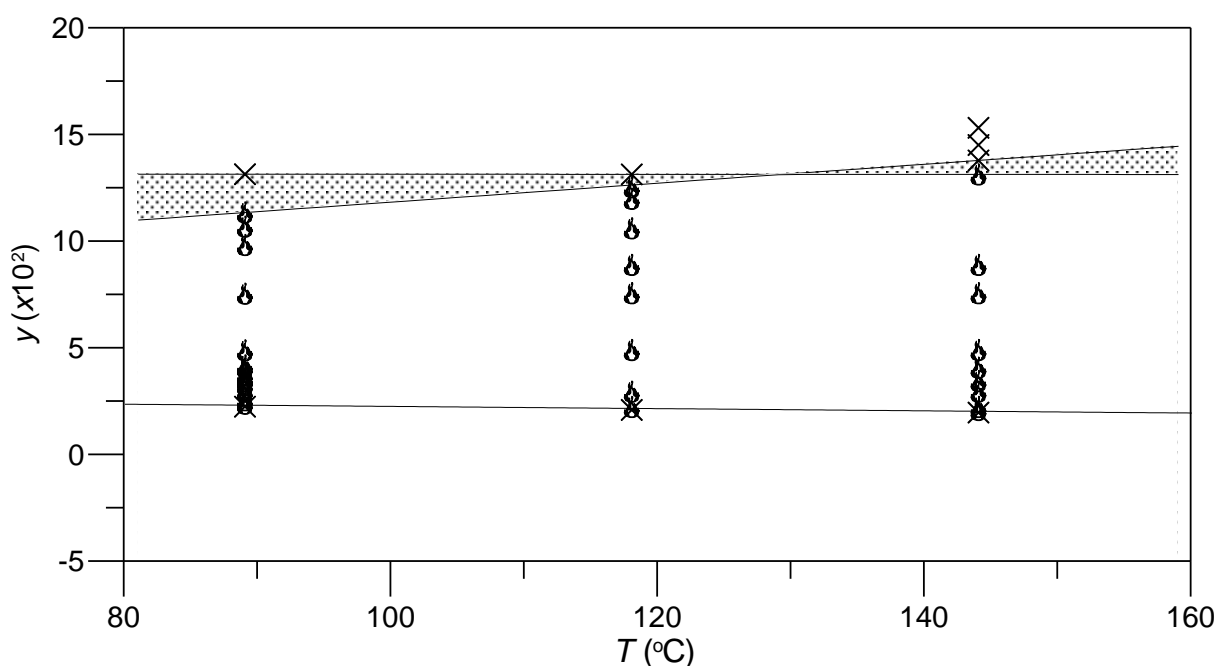


Figura 4.4. Resultados de ensaios de inflamabilidade para acetona pura em três diferentes temperaturas. Símbolos: misturas inflamáveis (chamas); misturas não-inflamáveis (x). Linhas sólidas: limites de inflamabilidade. Área sombreada: incerteza dos limites superiores de inflamabilidade.

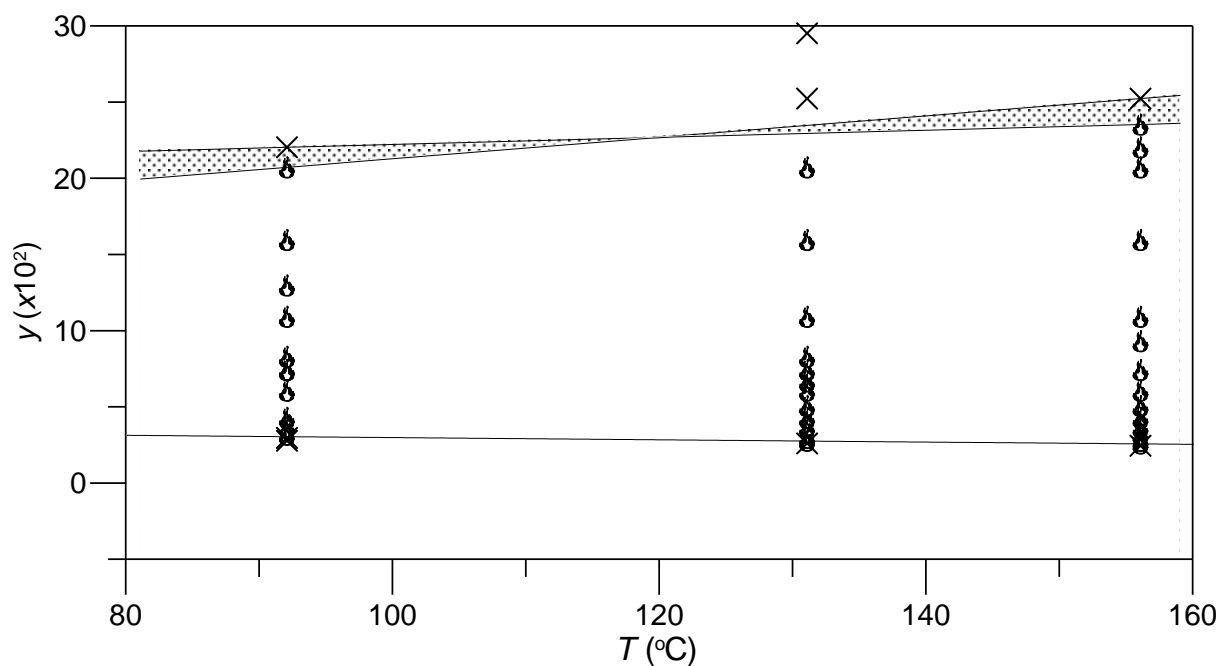


Figura 4.5. Resultados de ensaios de inflamabilidade para etanol puro em três diferentes temperaturas. Símbolos: misturas inflamáveis (chamas); misturas não-inflamáveis (x). Linhas sólidas: limites de inflamabilidade. Área sombreada: incerteza dos limites superiores de inflamabilidade.

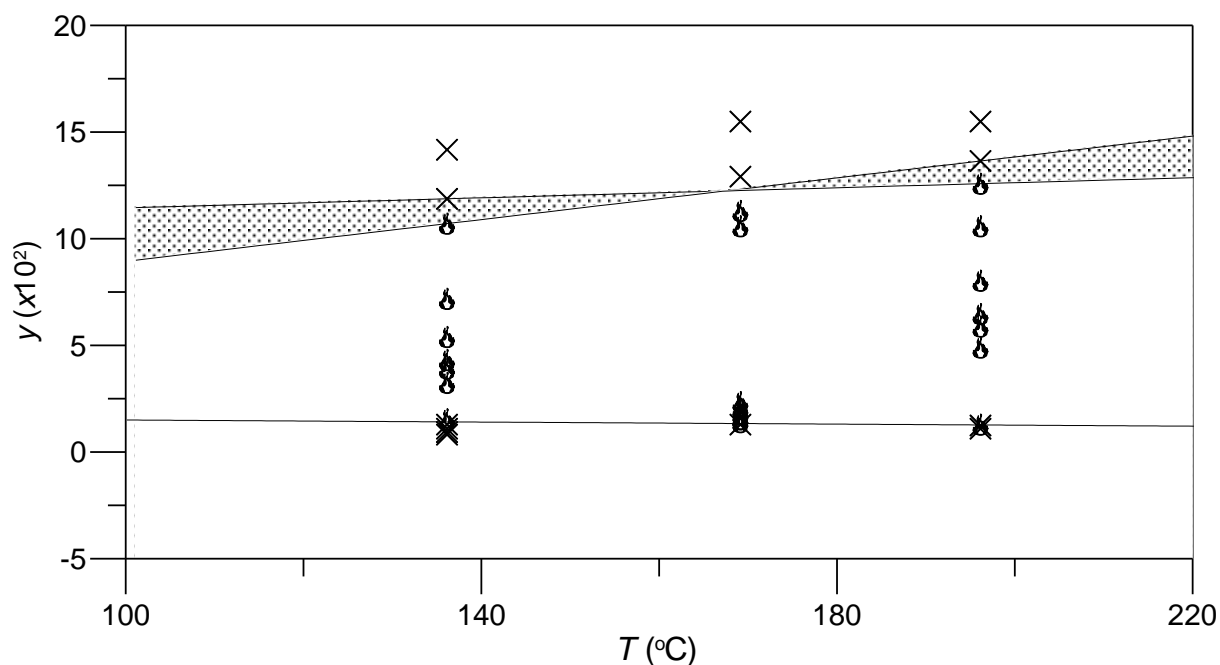


Figura 4.6. Resultados de ensaios de inflamabilidade para *iso*-butanol puro em três diferentes temperaturas. Símbolos: misturas inflamáveis (chamas); misturas não-inflamáveis (x). Linhas sólidas: limites de inflamabilidade. Área sombreada: incerteza dos limites superiores de inflamabilidade.

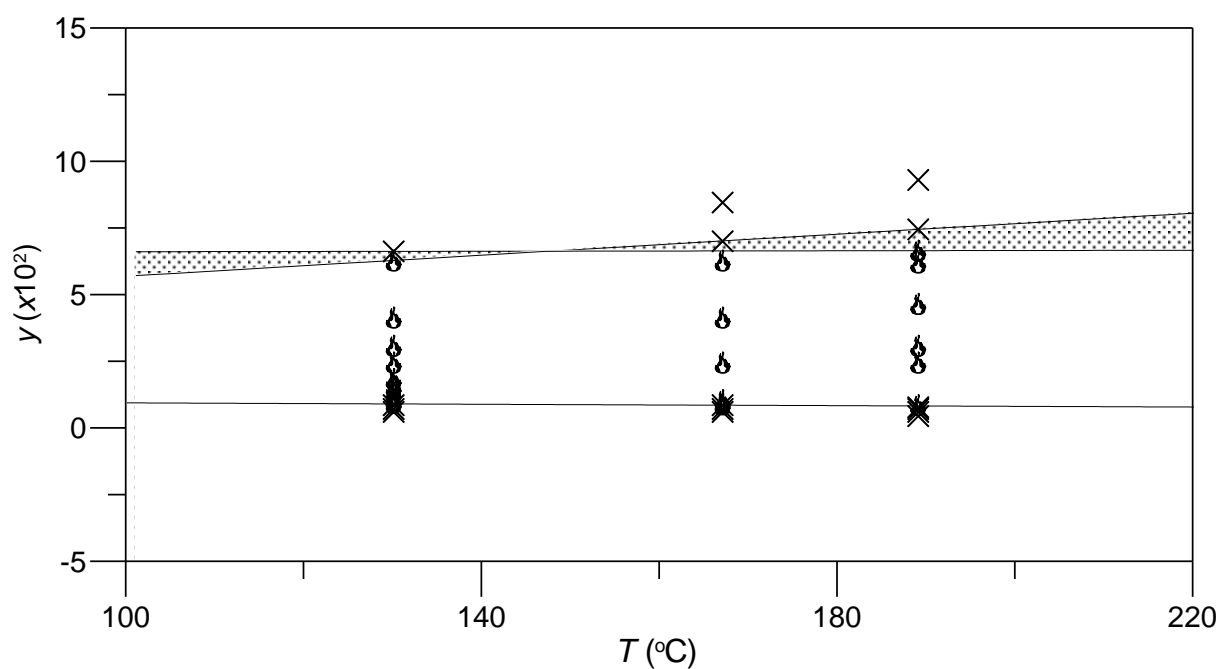


Figura 4.7. Resultados de ensaios de inflamabilidade para *iso*-octano puro em três diferentes temperaturas. Símbolos: misturas inflamáveis (chamas); misturas não-inflamáveis (×). Linhas sólidas: limites de inflamabilidade. Área sombreada: incerteza dos limites superiores de inflamabilidade.

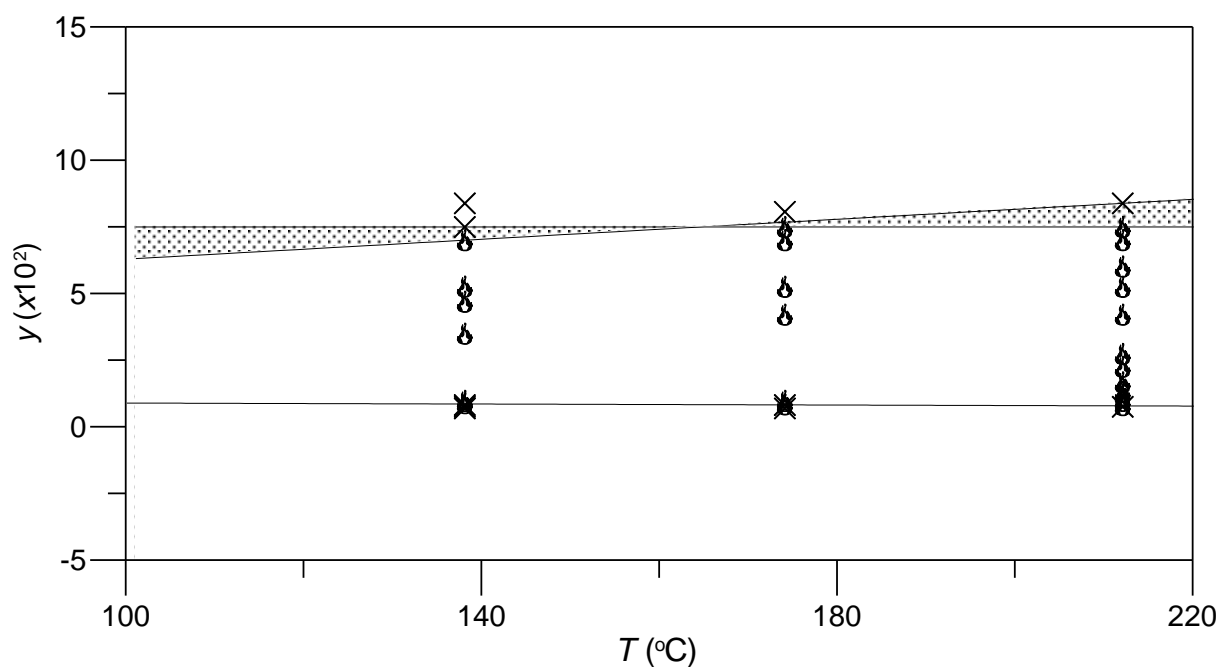


Figura 4.8. Resultados de ensaios de inflamabilidade para *n*-heptano puro em três diferentes temperaturas. Símbolos: misturas inflamáveis (chamas); misturas não-

inflamáveis (×). Linhas sólidas: limites de inflamabilidade. Área sombreada: incerteza dos limites superiores de inflamabilidade.

Os resultados de LI nas Figuras 4.4 a 4.8 corroboram repetidas observações encontradas na literatura em relação ao efeito linear da temperatura sobre a propriedade em questão. Observa-se que para todos os combustíveis considerados, os intervalos de inflamabilidade sofrem um incremento com o aumento da temperatura. No caso dos limites superiores de inflamabilidade, a diferença entre o maior y que permitiu propagação de chama e o menor que não permitiu que isto ocorresse foi relativamente grande. Este fato é importante, pois gerou uma região de incerteza na determinação do LSI que aumenta a medida que se pretenda estimar esta propriedade em temperaturas distantes das presentemente consideradas, o que é de interesse para propósitos de validação da técnica, como será visto na sequência.

Um aspecto adicional que merece atenção em relação ao efeito linear da temperatura é que existem expressões empíricas extensivamente utilizadas na para estimar LII e LSI de hidrocarbonetos em função deste fator (ZHAO, 2008) (Equações 4.4 e 4.5) (ZABETAKIS, 1965). A Figura 4.9 reporta uma comparação entre os valores de LI para *n*-heptano e *iso*-octano gerados com estas equações e aqueles determinados a partir de modelos lineares com parâmetros ajustados a partir dos LI determinados experimentalmente nesta investigação. Nesta comparação, nas Equações (4.4) e (4.5), foram utilizados dados de LI a 25 °C provenientes da literatura (ver Tabela 2.4).

$$LII = LII_{25} [1 - 0.000784(T - 25)] \quad (4.4)$$

$$LSI = LSI_{25} [1 + 0.000721(T - 25)] \quad (4.5)$$

A Figura 4.9 evidencia que a Equação (4.4) é capaz de estimar o efeito da temperatura sobre os limites de inflamabilidade do *n*-heptano e *iso*-octano. Entretanto, a expressão análoga para o limite superior (Equação 4.5) reproduz com certos desvios os resultados obtidos nesta investigação. De acordo com Zhao (2008)

esta diferença para os LSI é esperada pois alcanos como heptano e octano não seguem esta regra geral.

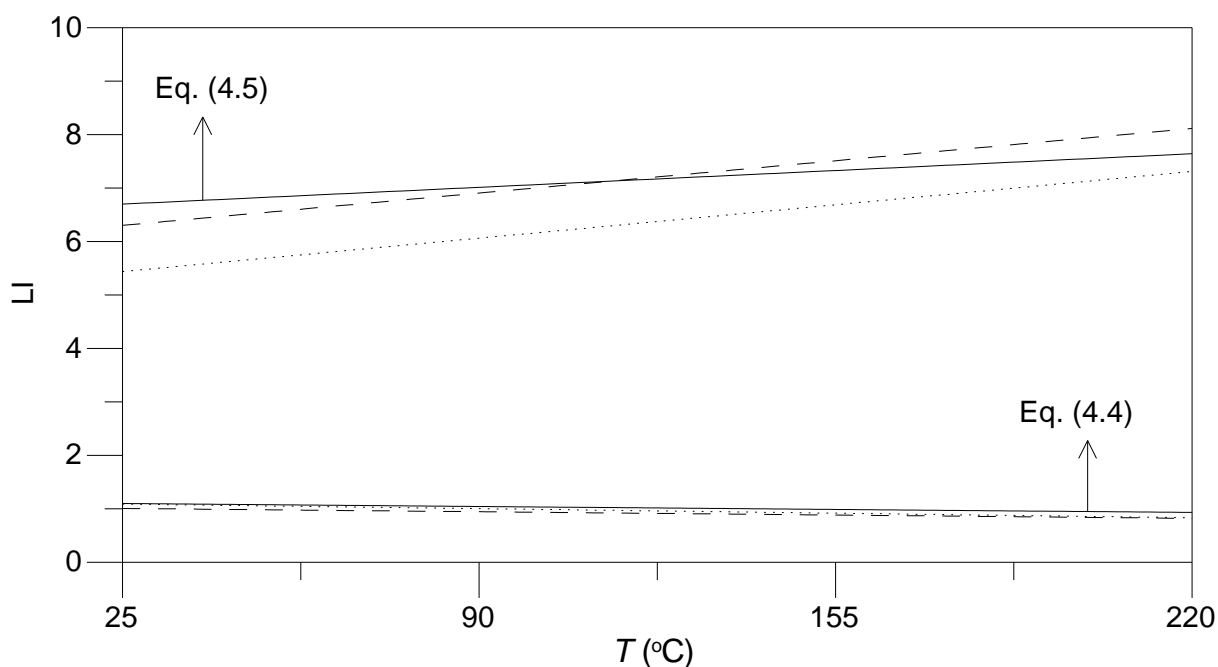


Figura 4.9. Comparação entre LI de hidrocarbonetos determinados nesta investigação (linhas tracejadas) e de equações empíricas reportadas na literatura (linhas sólidas). *n*-heptano (traços maiores); *iso*-octano (traços menores).

De posse dos dados de LI reportados nas Figuras 4.4 a 4.8, modelos lineares foram utilizados para correlacionar ambos os limites inferiores e superiores de inflamabilidade com as temperaturas, e em seguida utilizados para estimar os LI a 25 °C. Os parâmetros destas correlações empíricas, dadas respectivamente pelas Equações (4.6) e (4.7), foram determinados pelo método de otimização Levenberg-Marquadt, a fim de minimizar o somatório do quadrado dos resíduos. O conjunto de parâmetros para todas as condições investigadas é apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Parâmetros das Equações (4.6) e (4.7) para estimativa de LI dos combustíveis puros investigados em diferentes temperaturas.

Combustível	LII_{calc}			LSI_{calc}		
	α_1	β_1	R^2	α_2	β_2	R^2
acetona	$-5,18 \times 10^{-3}$	2,82	0,99	$(2,21 \pm 2,23) \times 10^{-2}$	$10,3 \pm 2,88$	0.99
etanol	$-7,38 \times 10^{-3}$	3,80	0,95	$(4,64 \pm 2,36) \times 10^{-2}$	$17,1 \pm 2,82$	0.99

Continuação da Tabela 4.2.

Combustível	LII_{calc}			LSI_{calc}		
	α_1	β_1	R^2	α_2	β_2	R^2
iso-butanol	$-2,40 \times 10^{-3}$	1,80	0,99	$(3,02 \pm 1,86) \times 10^{-2}$	$7,18 \pm 3,10$	0.99
iso-octano	$-1,31 \times 10^{-3}$	1,12	0,89	$(9,60 \pm 9,60) \times 10^{-3}$	$5,20 \pm 1,42$	0.88
n-heptano	$-9,49 \times 10^{-4}$	1,03	0,97	$(9,30 \pm 9,30) \times 10^{-3}$	$6,07 \pm 1,54$	0.90

$$LII_{calc} = \alpha_1 T + \beta_1 \quad (4.6)$$

$$LSI_{calc} = \alpha_2 T + \beta_2 \quad (4.7)$$

Comparações entre os valores estimados de LI a 25 °C (com as Equações 4.6 e 4.7) e dados análogos da literatura (KUCHTA, 1985; GLASSMAN, 2001; CHEREMISINOFF, 1999; BROOKS e CROWL, 2007; MUJUMDAR, 2015) (ver Tabela 2.4) podem ser observados nas Figuras 4.10 a 4.14. Diferenças apenas residuais são encontradas no caso dos limites inferiores, o que corrobora o procedimento experimental adotado. O mesmo acontece com os limites superiores experimentais e encontrados na literatura, que quando considerada a incerteza das presentes estimativas de LI a 25 °C, não podem ser considerados distintos.

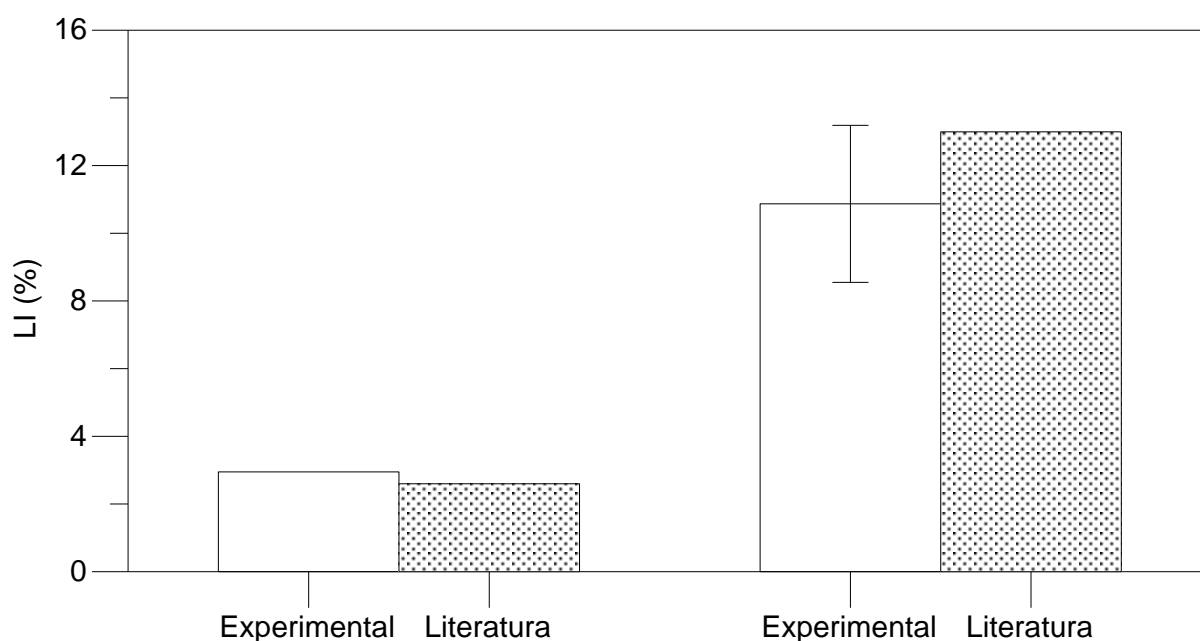


Figura 4.10. Comparação entre limites de inflamabilidade da acetona determinados nesta investigação e reportados na literatura (GLASSMAN, 2001) a 25 °C.

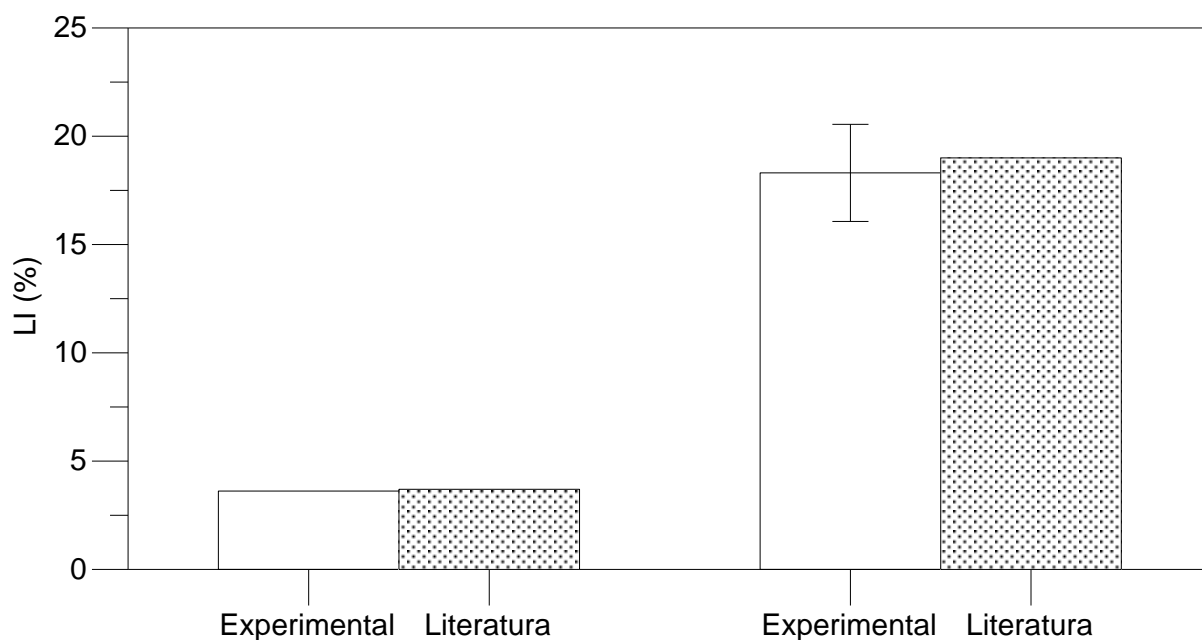


Figura 4.11. Comparação entre limites de inflamabilidade do etanol determinados nesta investigação e reportados na literatura (BROOKS e CROWL, 2007) a 25 °C.

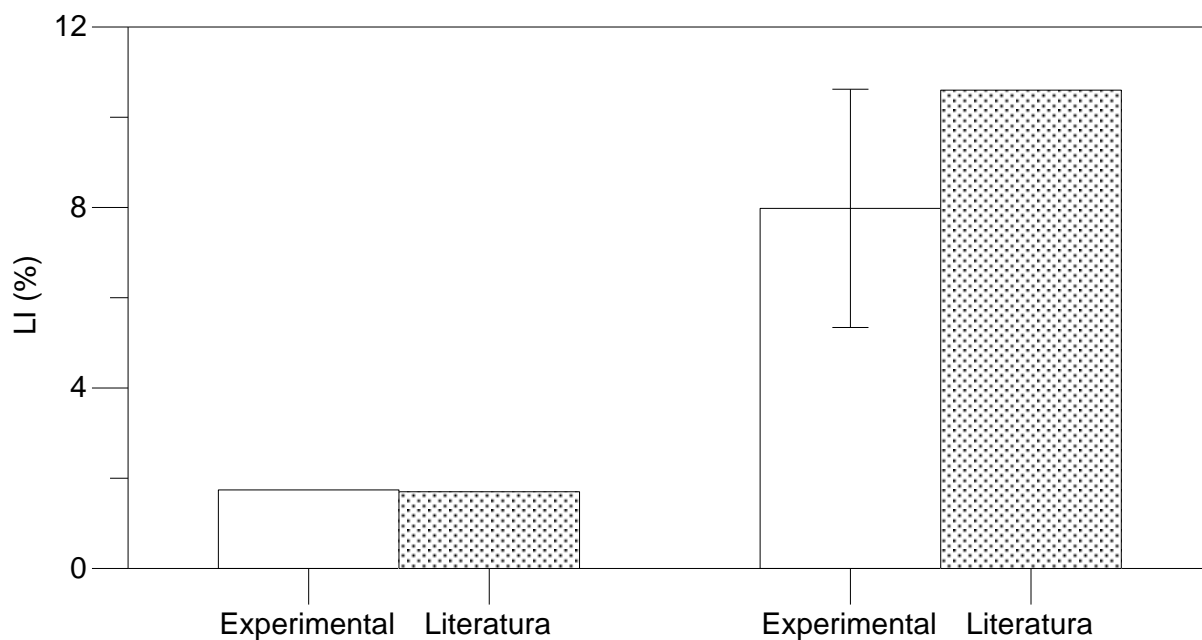


Figura 4.12. Comparação entre limites de inflamabilidade do *iso*-butanol determinados nesta investigação e reportados na literatura (MUJUMDAR, 2015) a 25 °C.

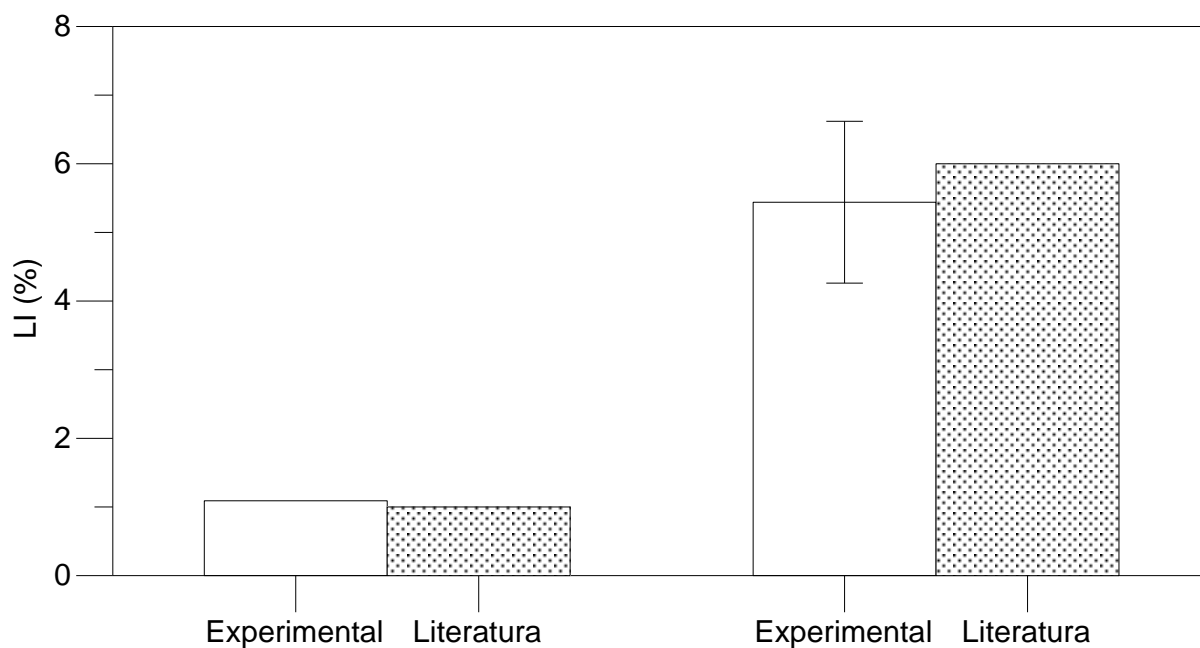


Figura 4.13. Comparação entre limites de inflamabilidade do *iso*-octano determinados nesta investigação e reportados na literatura (CHEREMISINOFF, 1999) a 25 °C.

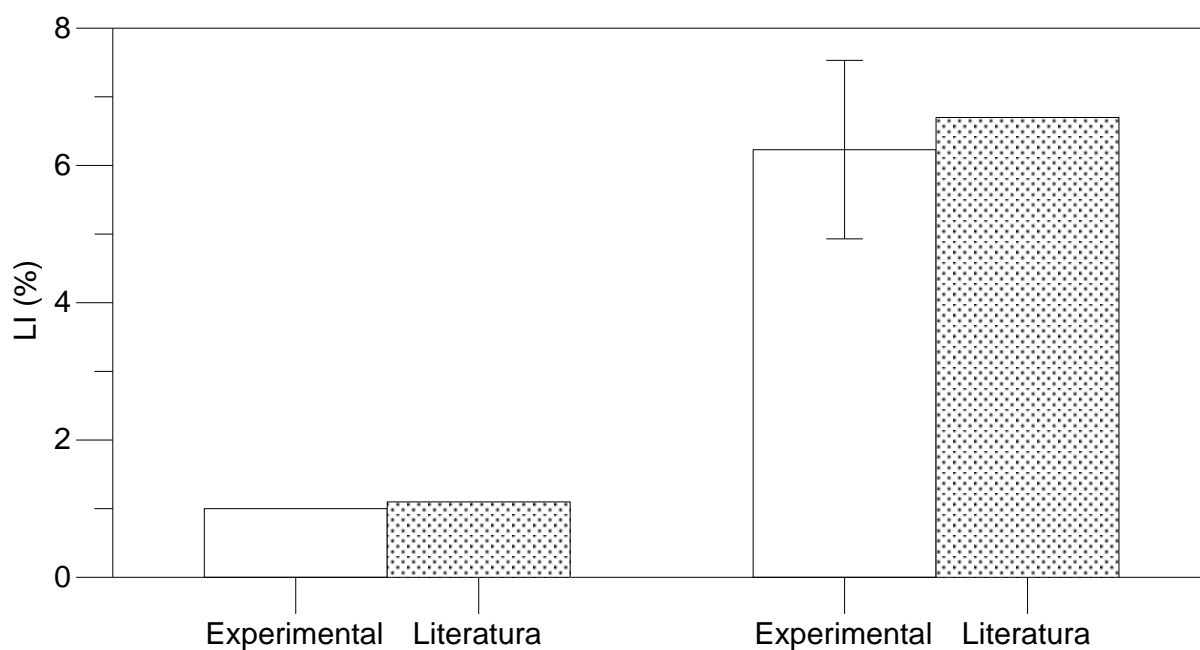


Figura 4.14. Comparação entre limites de inflamabilidade do *n*-heptano determinados nesta investigação e reportados na literatura (KUCHTA, 1985) a 25 °C.

4.3. DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DAS MISTURAS DE /ISO-BUTANOL E GASOLINA SINTÉTICA

Após a devida validação do aparato experimental, foram conduzidos os experimentos para a determinação dos limites de inflamabilidade das misturas de *iso*-butanol e gasolina sintética. Os ensaios foram conduzidos à pressão atmosférica e temperatura média de 154 ± 11 °C, o que foi determinado a partir de aproximadamente 100 medidas de temperatura, como pode ser notado na Figura 4.15. Com exceção dos primeiros valores de temperatura, que se referem a dados medidos quando da determinação de LI da gasolina sintética sem adição de *iso*-butanol, a dispersão é considerada baixa.

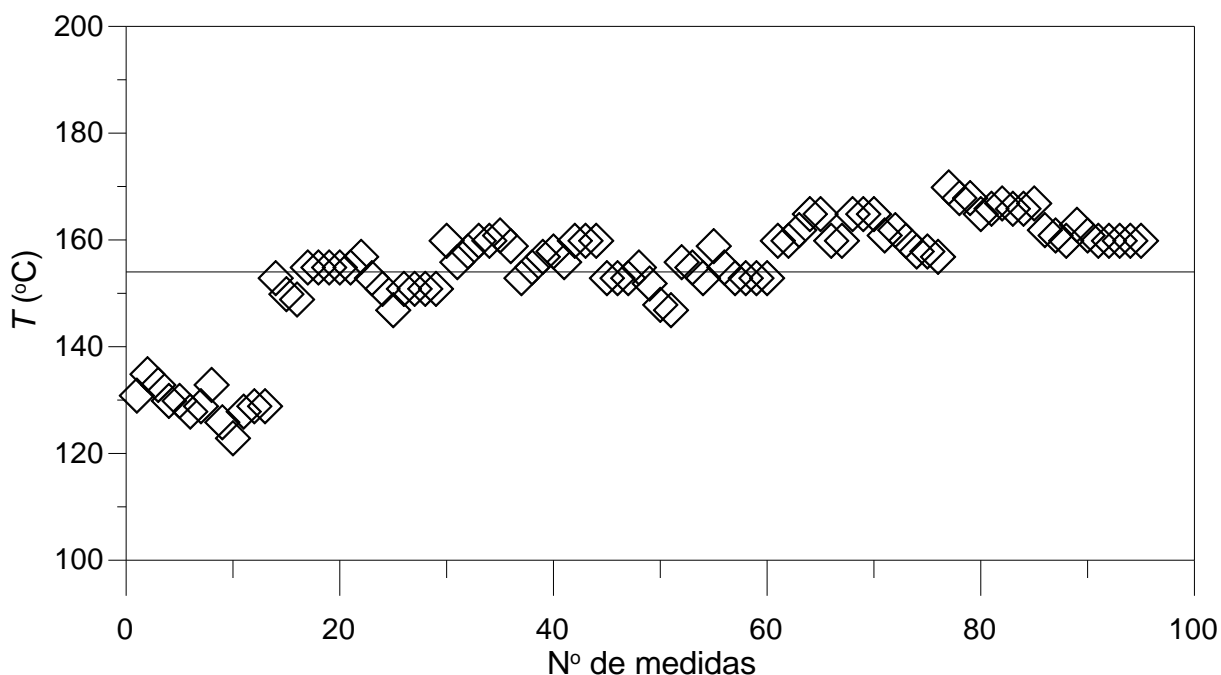


Figura 4.15. Variação de temperatura durante os testes de inflamabilidade das misturas de *iso*-butanol e gasolina sintética. Símbolos: resultados experimentais. Linha: temperatura média.

A Figura 4.16 representa a região de inflamabilidade das misturas. A região inflamável indica misturas que quando submetidas a ignição, resultaram na formação, sustentação e propagação de uma chama por três ensaios de inflamabilidade consecutivos. De forma análoga a não propagação da chama determinou as frações volumétricas de combustível fora da região de

inflamabilidade. As linhas contínuas, definidas pelas Equações (3.2) e (3.3), delimitam as distintas regiões em termos de inflamabilidade.

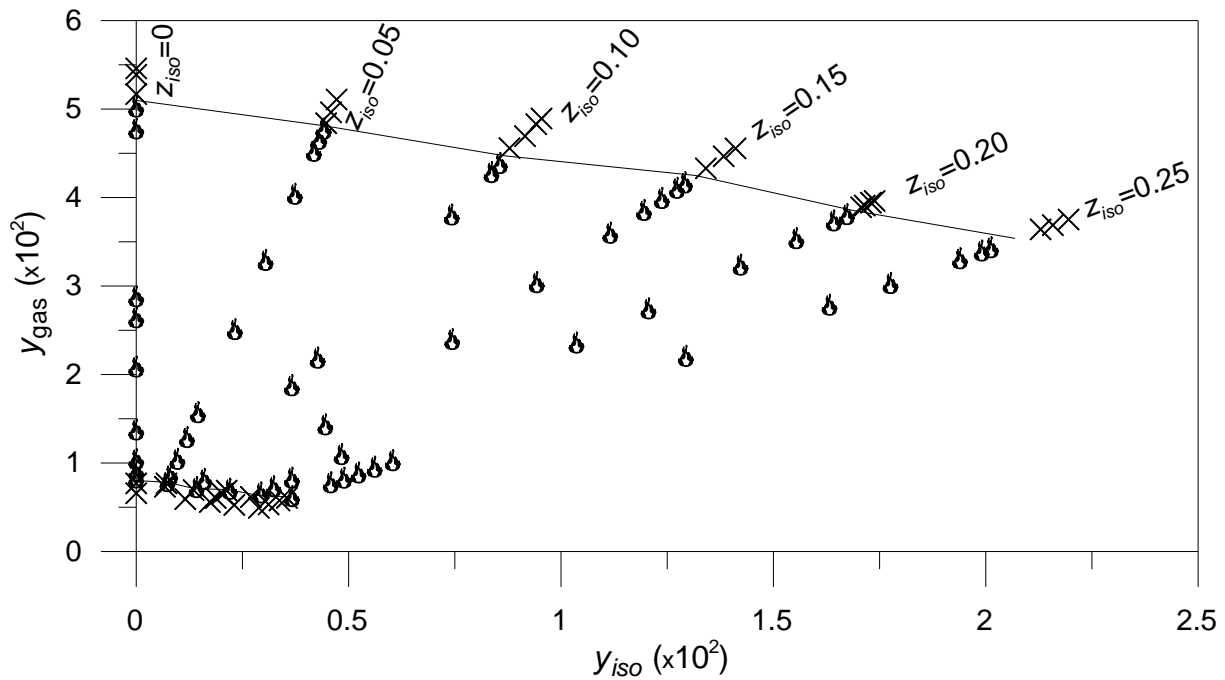


Figura 4.16. Testes de inflamabilidade para uma mistura de ar e gasolina sintética com diferentes frações volumétricas de iso-butanol na fase líquida (z_{iso}). Condição de operação: $T=154\pm 11$ °C; $P\approx 91.4$ kPa. Símbolos: mistura inflamável (chamas) e não-inflamável (x).

No diagrama representado pela Figura 4.16, pode-se observar uma tendência de estreitamento da região de inflamabilidade com o aumento da fração volumétrica de iso-butanol na mistura. Este comportamento é inevitavelmente observado em diagramas para sistemas análogos (MARMENTINI e ZANOELO, 2011) pois na medida que a fração volumétrica do aditivo nas condições limites de inflamabilidade tende a unidade, a fração volumétrica do combustível deve tender a zero. No presente caso, e considerando que os limites de inflamabilidade variam linearmente com o incremento de iso-butanol na mistura, este estreitamento pode ser representado pelas Equações (4.8) e (4.9).

$$y_{gas}^{LII} = \frac{LII_{gas}}{LII_{iso}} y_{iso} + 0,01(LII_{gas}) \quad (4.8)$$

$$y_{gas}^{LI} = \frac{LSI_{gas}}{LSI_{iso}} y_{iso} + 0,01(LSI_{gas}) \quad (4.9)$$

Na Figura 4.17 observam-se os resultados gerados pelas Equações (4.8) e (4.9), os quais evidenciam o inevitável estreitamento da região de inflamabilidade. Entretanto, este mesmo diagrama também parece indicar que o modelo linear dado pelas expressões anteriores não estima corretamente as frações volumétricas de combustível que definem os limites superiores de inflamabilidade. Devido a natureza deste tipo de diagrama, quando obtém-se a máxima fração volumétrica de aditivo que limita a região de inflamabilidade, diz-se que um envelope de inflamabilidade é construído para a mistura.

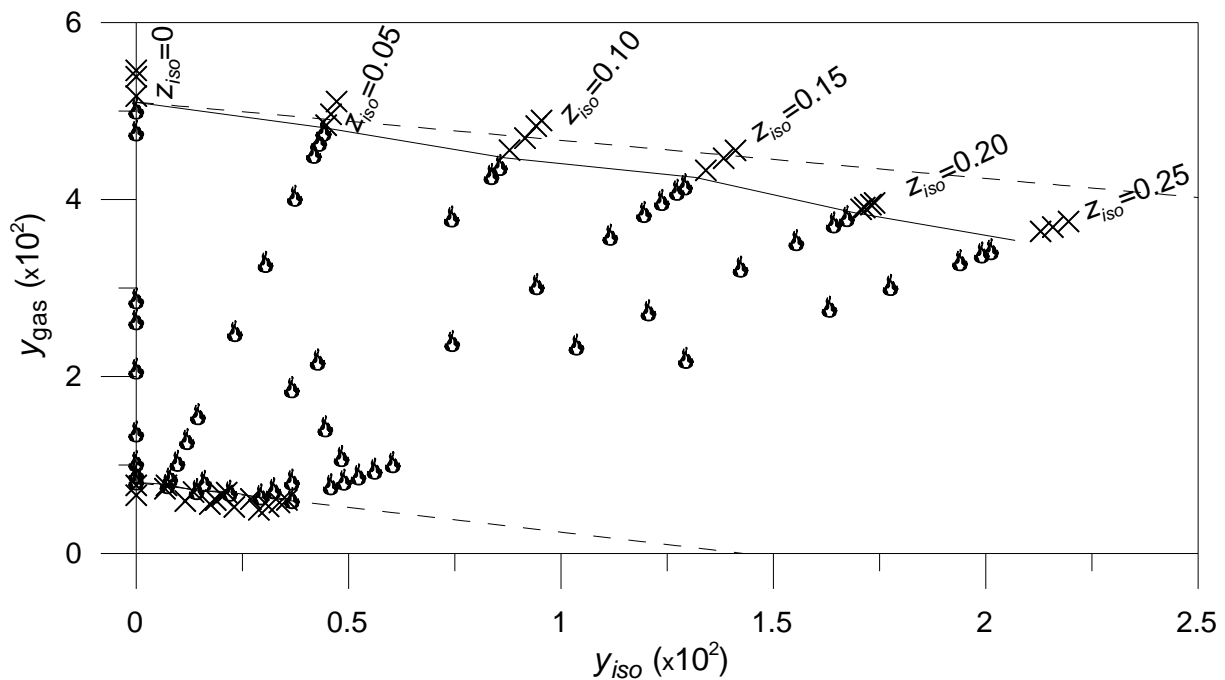


Figura 4.17. Comparação entre frações volumétricas experimentais (linhas sólidas) e calculadas (Equações 4.8 e 4.9; linhas tracejadas) que limitam a região de inflamabilidade.

No diagrama representado pela Figura 4.16 ou 4.17, os limites de inflamabilidade são definidos pela soma das frações volumétricas de *iso*-butanol e de gasolina sintética em pontos sobre as linhas sólidas. Desta forma foram estimados os limites inferiores e superiores experimentais para as mistura com as diferentes frações volumétricas de *iso*-butanol na mistura líquida com gasolina (z_{iso}).

A fim de verificar a validade da regra de mistura de Le Chatêlier, estes valores são confrontados na Figura 4.18 com dados análogos gerados pelas Equações (2.3) e (2.4). Uma vez que na regra de mistura em questão os LI são funções das frações molares dos combustíveis na mistura livre de ar, as respostas são reportadas na Figura 4.18 em função de frações molares de *iso*-butanol (x_{iso}) o que pode ser facilmente feito se são conhecidos os pesos moleculares dos combustíveis puros (ver Tabela 2.5).

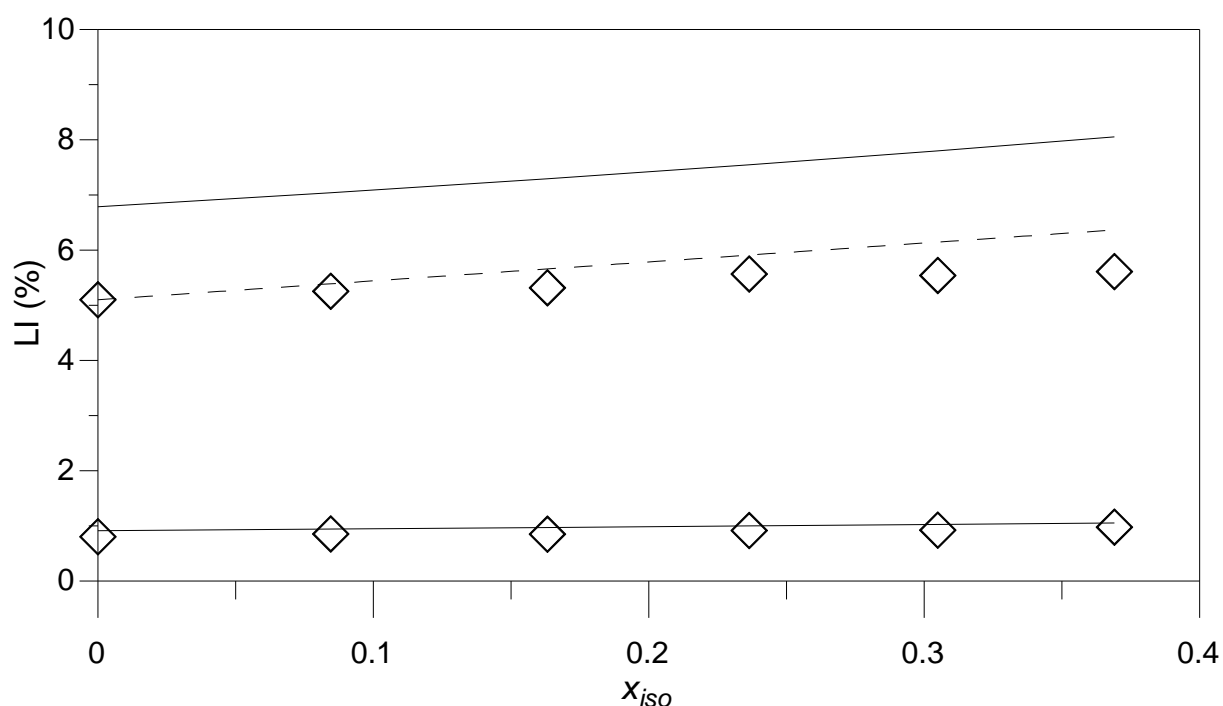


Figura 4.18. Comparação entre limites de inflamabilidade experimentais (símbolos) e calculados (linhas sólidas, Le Chatêlier) da gasolina sintética com diferentes frações molares de *iso*-butanol na mistura combustível. Linha tracejada: LSI dados por Le Chatêlier mas com coeficiente linear igual ao LSI experimental da gasolina sem *iso*-butanol.

Na Figura 4.18, tanto os valores experimentais como os estimados por Le Chatêlier indicam um aumento aproximadamente linear em ambos os limites com o aumento da fração molar de *iso*-butanol na mistura de combustíveis. É particularmente interessante notar que a regra de mistura em análise é capaz de reproduzir os limites inferiores de inflamabilidade, mas falha ao estimar os limites superiores. Este fato não é surpreendente pois a regra de Le Chatêlier foi originalmente proposta de forma empírica para estimar os limites de inflamabilidade

inferiores (LE CHATÉLIER, 1891), e somente bem após seu desenvolvimento foi utilizada para também determinar os LSI de misturas de combustíveis (COWARD et al., 1919).

A validade desta regra tem sido amplamente discutida na literatura (KONDO et al.; 2008), mas recentemente Mashuga e Cowl (2000) demonstraram com base em conceitos termodinâmicos que as hipóteses necessárias para reproduzir a expressão matemática que representa a regra de Le Chatelier são mais razoavelmente válidas para predição dos limites inferiores de inflamabilidade, e menos para o cálculo dos limites superiores. As principais hipóteses consideradas são de que: *i*) a capacidade calorífica dos gases de combustão é independente da temperatura; *ii*) o número de moles da mistura reagente e dos gases de combustão é constante (para mistura pobres em combustível esta consideração é totalmente aceitável devido a diluição do combustível em excesso de ar); *iii*) a cinética de combustão das espécies puras não é alterada pela presença de outros combustíveis da mistura; *iv*) a temperatura adiabática dos diferentes combustíveis é aproximadamente igual nos limites de inflamabilidade.

Uma análise rápida da simplificação *i* (para desenvolvimento da expressão de Le Chatelier) com base na Figura 4.19 indica que a mesma parece realmente mais aceitável para os limites inferiores de inflamabilidade, visto que nesta condição os gases de combustão contém basicamente ar (mistura pobre em combustível ou queima com grande excesso de ar), cuja capacidade calorífica é aproximadamente constante. Entretanto, no caso de queima na condição que caracteriza o limite superior, uma fração muito maior de CO_2 e H_2O estará presente nos gases de combustão, o que implica em maior dependência de C_p dos produtos com a temperatura.

A hipótese *ii* parece igualmente mais sustentável para o limite inferior pois a reação ocorre em grande diluição (excesso de ar), o que implica em uma alteração modesta do número de moles total. Esta hipótese é obviamente inaceitável na condição estequiométrica e pouco válida na condição crítica superior de concentração de combustível.

Temperaturas adiabáticas de chama (TAC) aproximadamente iguais a 927 K e 945 K para o *n*-heptano e *iso*-octano (estimadas a $T=154$ °C nos limites superiores de inflamabilidade dada pela Equação 4.7 para estes compostos) corroboram a

validade da hipótese *iv* para cálculo do *LSI* por Le Chatelier para gasolina sintética considerada nesta investigação.

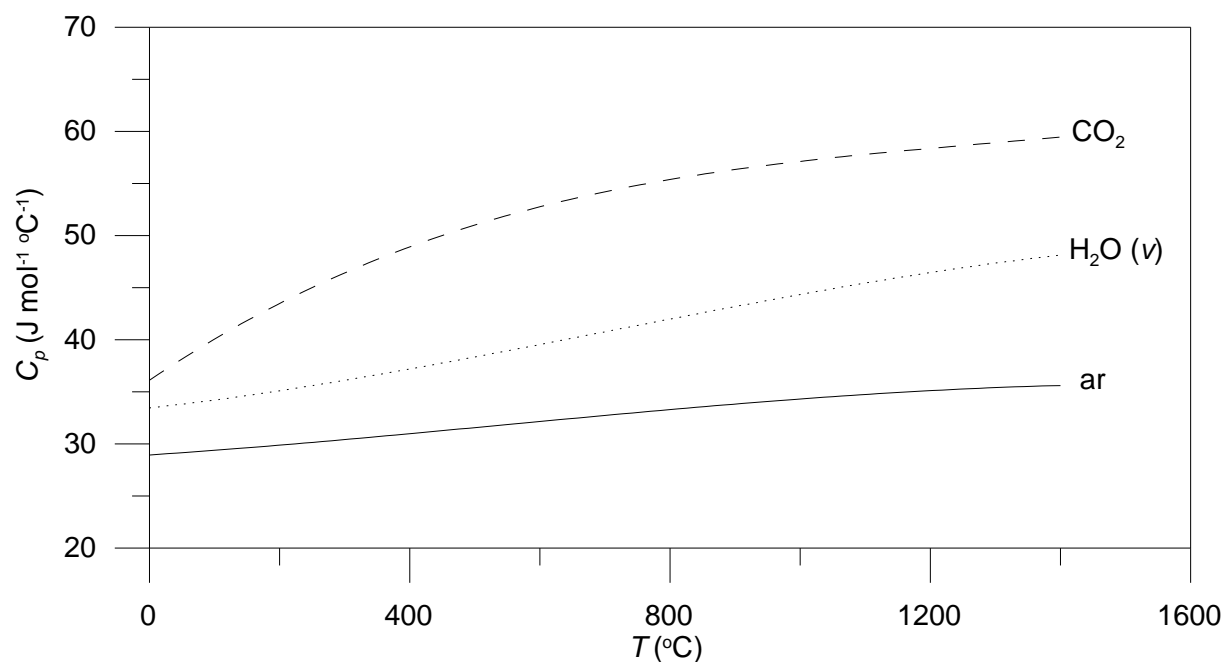


Figura 4.19. Dependência da Capacidade calorífica do ar, dióxido de carbono e vapor d'água em diferentes temperaturas (HIMMELBLAU, 1982).

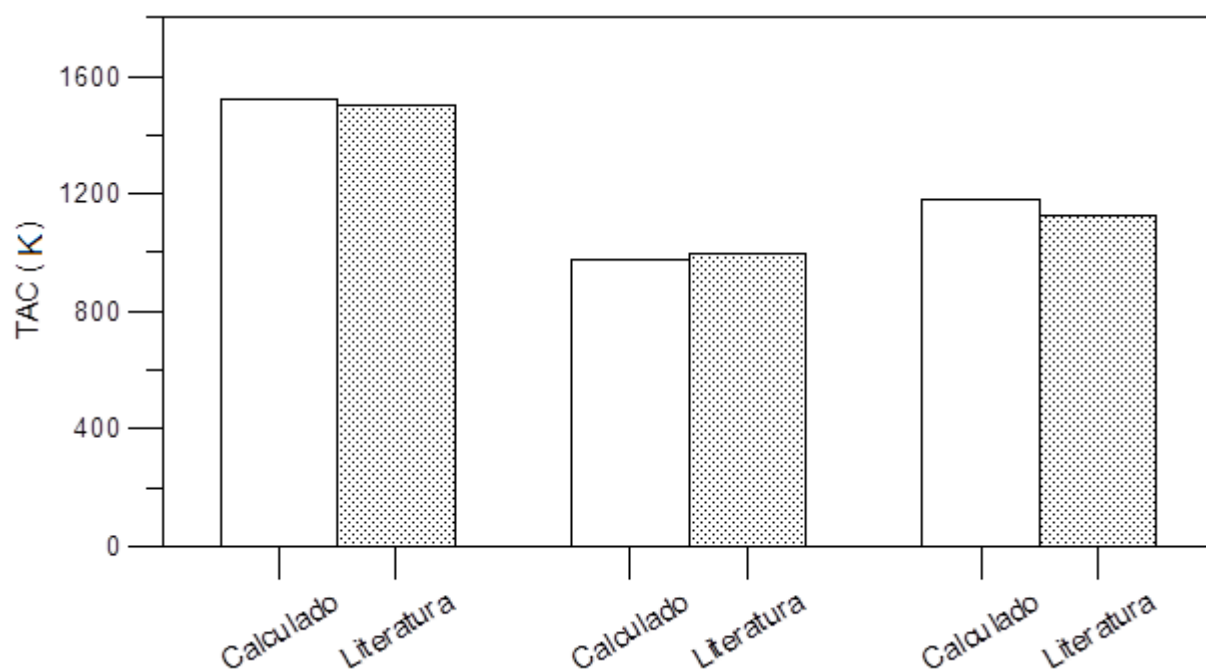


Figura 4.20. Comparação entre TAC de diferentes compostos calculadas e reportadas na literatura (MELHEM, 1997).

As TAC do *n*-heptano e *iso*-octano, anteriormente reportadas, foram geradas por simulação em um reator de mistura adiabático operando a pressão constante. Os códigos comerciais PSR (GLARBORG et al., 1990) e CHEMKIN (KEE et al., 1990), juntamente com um modelo cinético detalhado para queima de hidrocarbonetos (203 espécies e 795 reações) (JERZEMBECK et al, 2009), foram utilizados com este propósito. A validade do presente procedimento de estimativa de temperaturas adiabáticas de chama foi confirmada por comparação entre valores de TAC estimados pela presente metodologia e reportados na literatura para o CH₄, CO e C₂H₆ no limite superior de inflamabilidade destas espécies combustíveis a 25 °C (MELHEM, 1997) (ver Figura 4.20).

O impacto da consideração *iii* sobre os limites inferiores e superiores dependeria de uma análise mais detalhada das diferenças na cinética de combustão nestas distintas condições críticas, o que foge ao escopo do presente trabalho. No entanto, convém ainda ressaltar que de acordo com a literatura a formação de compostos sulfurosos e a existência de chamas frias durante a queima de alcanos de maior peso molecular, como o *n*-heptano e *iso*-octano, tem um papel negativo nas estimativas de limites superiores de inflamabilidade pela regra de Le Chatelier (MASHUGA e CROWL, 2000; ZHAO, 2008). De modo geral, existe um número significativo de investigações que reportam discrepância entre valores de LSI experimentalmente obtidos e determinados por Le Chatelier para diversas misturas de combustíveis (WIERZBA e KILCHYK, 2001; MARKUS et al., 2003; WIERZBA e WANG, 2006; KONDO et al., 2008; ZHAO et al., 2009).

Um último importante aspecto que merece consideração na Figura 4.18 é que se a inclinação da curva que caracteriza o *LSI* por Le Chatelier for mantida, mas o coeficiente linear for alterado para reproduzir o resultado de *LSI* da mistura *n*-heptano e *iso*-octano, então a regra de mistura passa a descrever perfeitamente os *LSI* da mistura de *iso*-butanol com gasolina sintética. Esta evidência claramente indica que a regra de Le Chatelier falha na estimativa de *LSI* da mistura de hidrocarbonetos, mas reproduz o efeito da adição de *iso*-butanol.

CONCLUSÕES

A crescente demanda por combustíveis de fontes renováveis impulsiona o mercado para o desenvolvimento de combustíveis alternativos, principalmente os que podem ser utilizados para a mistura com gasolina, sem que sejam necessárias mudanças nos motores dos veículos e nas estruturas de bombeamento e armazenamento existentes. Neste contexto, importância deve ser dada ao conhecimento de propriedades de segurança para estas misturas. Neste trabalho, buscou-se determinar os limites de inflamabilidade de misturas de *iso*-butanol, um biocombustível promissor e em ascensão no mercado internacional, com gasolina sintética.

Os resultados obtidos confirmam o efeito linear da temperatura sobre os limites de inflamabilidade, porém também evidenciam que a clássica equação empírica proposta pelo Bureau of Mines (ZABETAKIS, 1965) para estimativa de LI de hidrocarbonetos deve ser utilizada com atenção para compostos desta família com alto peso molecular. As diferenças residuais encontradas entre os limites de inflamabilidade determinados experimentalmente para a acetona, etanol, *iso*-butanol, *iso*-octano e *n*-heptano a 25 °C, quando comparados com dados da literatura na mesma temperatura, validam o aparato experimental utilizado nesta investigação para a determinação de limites de inflamabilidade de combustíveis líquidos.

No que refere-se às misturas, o diagrama de inflamabilidade se comporta exatamente como esperado para sistema análogos, ou seja, o incremento da fração volumétrica do *iso*-butanol na gasolina causa um estreitamento da região de inflamabilidade. Os limites de inflamabilidade obtidos a partir deste diagrama demonstram que a adição de *iso*-butanol à gasolina ocasiona uma redução e um aumento linear do *LII* e do *LSI* da mistura, respectivamente (i.e. o intervalo de inflamabilidade é aumentado com o aumento da concentração do aditivo). A equação de Le Chatelier pode também ser utilizada para a estimar os limites de inflamabilidade de misturas destes compostos, fornecendo resultados com considerável precisão para os limites inferiores. Entretanto, a regra de mistura em questão não reproduziu corretamente os limite superiores de inflamabilidade determinados experimentalmente para a mistura investigada, corroborando

evidência anteriores reportadas na literatura que alertam quanto as limitações da regra de Le Chatelier para estimativa de LSI .

REFERÊNCIAS

ALBAHRI T. A.; Flammability characteristics of pure hydrocarbons; **Chemical Engineering Science**, v.58, pág.3629-3641, 2003.

AMERICAN SOCIETY OF HEATING, REFRIGERATING AND AIR-CONDITIONING ENGINEERS, **Number designation of safety classification of refrigerants, proposed addendum to ANSI/ASHRAE 34-1997**, 1999.

AMYOTTE P.R.; GORAYA A.U.; HENDERSHOT D.C.; KHAN F.I.; Incorporation of Inherent Safety Principles in Process Safety Management, **Process Safety Progress**, v.26, pág.333-346, 2007.

AN H., WILHELM W. E.; SEARCY S.W; Biofuel and petroleum-based fuel supply chain research: A literature review, **Biomass and bioenergy**, v.35, pág.3763-3774, 2011.

ANDERSCH W.; BAHL H.; GOTTSCHALK G.; Level of enzymes involved in acetate, butyrate, acetone and butanol formation by *Clostridium acetobutylicum*, **Applied Microbiology Biotechnology**, v.18, pág.327-332, 1983.

ANDRADE J.C; VASCONCELOS I.; Continuous cultures of *Clostridium acetobutylicum*: Culture stability and low-grade glycerol utilization, **Biotechnology Letters**, v.25, pág.121-125, 2003

ANDRAE J.C.G.; Development of a detailed kinetic model for gasoline surrogate fuels; **Fuel**, v.87, pág.2013-2022, 2008.

ANNOUS B.A.; BLASCHEK H.P.; Isolation and characterization of *Clostridium acetobutylicum* mutants with enhanced amylolytic activity. **Applied Environmental Microbiology**, v.57, pág.2544-2548, 1991.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>, 2014.

ARGYROPOULOS C.D.; CHRISTOLIS M.N.; NIVOLIANITOU Z.; MARKATOS N.C.; A hazards assessment methodology for large liquid hydrocarbon fuel tanks, **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v.25, pág.329-335, 2012.

ASTM, **ASTM E681-Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases)**, 2010.

ASTM, **ASTM E918-83 - Standard Practice for Determining Limits of Flammability of Chemicals at Elevated Temperature and Pressure**, 2011.

ATSUMI S.; CANN A.F.; CONNOR M.R.; SHEN C.R.; SMITH K.M.; BRYNILDSEN M.P.; CHOU K.J.Y.; HANAI T.; LIAO J.C.; Metabolic engineering of Escherichia coli for 1-butanol production, **Metabolic Engineering**, v.10, pág.1016-1032, 2007.

ATSUMI S.; HANAI T.; LIAO J.C.; Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels, **Nature**, v.451, pág.86-90, 2008.

BENDER M.; Potential conservation of biomass in the production of synthetic organics, **Resources conservation and recycling**, v.46, pág.49-58, 2000.

BODURTHA, F. P.; **Industrial explosion prevention and protection**. New York: Mc-Graw-Hill, 1980.

BRITTON L.G.; Two-hundred years of flammable limits, *Process Safety Progress*, v. 21, pág.1-11, 2002.

BROOKS M. R.; CROWL D. A.; Flammability envelopes of methanol, ethanol, acetonitrile and toluene, **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v.20, pág.144-150, 2007.

BROWNSTEIN A.M.; **Renewable Motor Fuels: The Past, the Present and the Uncertain Future**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014.

CHANG, J.I.; LIN, C.C.; A study of storage tank accidents. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v.19, pág.51-59, 2006.

CHEREMISINOFF, N.P.; **Handbook of industrial toxicology and hazardous materials**, New York: CRC Press, 1999.

CORONADO A.; CHRISTIAN J.R.; CARVALHO J.A.; ANDRADE J.C.; CORTEZ E.V.; CARVALHO F.S.; SANTOS J.C.; MENDIBURU A.Z.; Flammability limits: A review with emphasis on ethanol for aeronautical applications and description of the experimental procedure; **Journal of Hazardous Materials**, v.241, pág.32-54, 2012.

COWARD H.F.; CARPENTER W.; PAYMAN W.; The Dilution Limits of Inflammability of Gaseous Mixtures. Part 111. The Lower Limits of Some Mixed Inflammable Gases with Air. Part IV. The Upper Limits of Some Gases. Singly and Mixed, in Air. *Journal of the Chemical Society*, v.115, pág.27-36, 1919.

COWARD H. F.; JONES G.W.; **Limits of Flammability of Gases and Vapors, US Bureau of Mines Bulletin**, Washington: , United States Government Printing Office, 1952.

CROWL. D. A., LOUVAR, F.; **Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications**, Ed.2, New York: Prentice Hall, 2002.

DEMICHELA M.; PICCININI N.; How the management aspects can affect the results of the QRA, **Journal of Loss Prevention in Processes**, v.19, pág.70-77, 2006.

DONALDSON G.K.; HUANG L.L; MAGGIO-HALL L.A.; NAGARAJAN V. NAKAMURA C.E; SUH W.; Fermentative production of four carbon alcohols, **International Patent WO2007/041269**, 2007.

DRYSDALE D.; **An Introduction to Fire Dynamics**, Ed.3, Edimburgo: John Wiley & Sons, 2011.

DURRE P.; Fermentative butanol production: bulk chemical and biofuel, **Annals of the New York Academy of Sciences**, v.1125, pág.353-362, 2008.

EDGERTON A.; POWLING J.; The limits of flame propagation at atmospheric pressure II: the influence of changes in the physical properties, **Proceedings of the Royal Society of London**, v.193, pág.190-209, 1948.

EUROPEAN STANDARD, **EN1 839 - Determination of explosion limits of gases and vapors**, 2003.

EZEJI T.C.; KARCHER P.M.; QURESHI N.; BLASCHEK H.P.; Improving performance of a gas stripping-based recovery system to remove butanol from *Clostridium beijerinckii* fermentation, **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v.27, pág.207-214, 2005.

EZEJI T.C.; QURESHI N.; BLASCHEK H.P.; Bioproduction of butanol from biomass: From genes to bioreactors, **Current Opinion in Biotechnology**, v.18, pág.220-227, 2007a.

EZEJI T.C.; QURESHI N.; BLASCHEK H.P.; Production of acetone butanol (AB) from liquefied corn starch, a commercial substrate, using *Clostridium beijerinckii* coupled with product recovery by gas stripping, **Journal of Industrial Microbiology Biotechnology**, v.34, pág.771-777, 2007b.

EZEJI T.C.; LI Y.; Advanced product recovery technologies, In: VERTES A.; QURESHI N.; YUKAWA H.; BLASCHEK H.; **Biomass to Biofuel**, New York: Wiley; 2010.

GABRIEL C.L.; Butanol fermentation process, **Journal of Industrial & Engineering Chemical**, v.20, pág.1063-1067, 1928.

GARCÍA V.; PÄKKILÄ J.; OJAMOB H.; MUURINENA E.; KEISKIA L.R.; Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency?, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, pág.964-980, 2011.

GERMAN STANDARD, DIN 51 649-1. Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Gasgemischen, 2001

GLARBORG P.; KEE R.J.; MILLER J A.; PSR: A FORTRAN Program for Modeling Well Stirred Reactors, **Sandia National Laboratories**, Sandia Report 86-8209, UC-4, 1990.

GLASSMAN, I. **Combustion**, Ed.3, Londres: Academic Press, 2001.

HANSEN A.C.; ZHANG Q.; LYNE P.W.L.; Ethanol–diesel fuel blends – a review, **Bioresource Technology**, v.96, pág.277-285, 2005.

HARRIS L.M.; DESAI R.P.; WELKER N.E.; PAPOUTSAKIS E.T.; Characterization of recombinant strains of the *Clostridium acetobutylicum* butyrate kinase inactivation mutant: need for new phenomenological models for solventogenesis and butanol inhibition, **Biotechnology Bioengineering**, v.67, pág.1-11, 2000.

HARRIS L.M.; BLANK L.; DESAI R.P.; WELKER N.E.; PAPOUTSAKIS E.T.; Fermentation characterization and flux analysis of recombinant strains of *Clostridium acetobutylicum* with an inactivated *solR* gene, **Journal of Industrial Microbiology Biotechnology**, v.27, pág.322-328, 2001.

HARTMANIS M.G.N.; GATENBECK S.; Intermediary metabolism in *Clostridium acetobutylicum*: Levels of enzymes involved in the formation of acetate and butyrate. **Applied Microbiology Biotechnology**, v.47, pág.1277-1283, 1984.

HERTZBERG M.; CASHDOLLAR K.L.; ZLOCHLOWER I.A.; Flammability Limit Measurements for Dusts and Gases, In: **Twenty-First International Symposium on Combustion**, pág.303-313, 1986.

HIMMELBLAU D.M. **Engenharia Química. Princípios e Cálculos**, Ed.4, Rio de Janeiro: Prentice-Hall do Brasil, 1982.

INUI M.; SUDA M.; KIMURA S.; YASUDA K.; SUZUKI H.; TODA H.; YAMAMOTO S.; OKINO S.; SUZUKI N.; YUKAWA H.; Expression of Clostridium acetobutylicum butanol synthetic genes in Escherichia coli, **Applied Microbiology Biotechnology**, v.77, pág.1305-1316, 2008.

JANSSEN H.; DORING C.; EHRENREICH A.; VOIGT B.; HECKER M.; BAHL H.; FISCHER R.J.; A proteomic and transcriptional view of acidogenic and solventogenic steady-state cells of Clostridium acetobutylicum in a chemostat culture, **Applied Microbiology Biotechnology**, v.87, pág.2209-2226, 2010.

JERZEMBECK S.; PETERSA N.; PEPIOT-DESJARDINS P.; PITSCH, H.; Laminar burning velocities at high pressure for primary reference fuels and gasoline: Experimental and numerical investigation, **Combustion and Flame**, v.156, pág.292-301, 2009.

JIN A. B. C.; MINGFA YAO C.; HAIFENG LIU C.; CHIA- FON F.; LEE D.E.; JIN G.; JI B.; Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, pág.4080-4106, 2011.

JONES D.T.; WOODS D.R.; Acetone–butanol fermentation revisited, **Microbiological Reviews**, v.50, pág.484-524, 1986.

KAMM B.; GRUBER P.R.; KAMM M.; Biorefinery industrial processes and products. **Status and future direction**, v.2, 2006.

KEE R.J.; RUPLEY F.M.; MILLER J.A.; The CHEMKIN thermodynamic database. Sandia National Laboratories, Sandia Report SAND 87-8215B, 1990.

KIDAM K.; HURME M.; HASSIM M.; Technical analysis of accident in chemical process industry and lessons learnt, **Chemical Engineering Transactions**, v.19, pág.451-456, 2010.

KIM B.H.; BELLOWS P.; DATTA R.; ZEIKUS J.G.; Control of carbon and electron flow in *C. acetobutylicum* fermentations: Utilization of carbon monoxide to inhibit hydrogen production and to enhance butanol yields, **Applied and Environmental Microbiology**, v.48, pág.764-770, 1984.

KLEIN J.A.; DHARMAVARAM S.; Improving the Performance of Established PSM Programs, **Process Safety Progress**, v.31, pág.261-265, 2012.

KOŁODZIEJ R.; SCHEIB J.; "Bio-isobutanol: the next-generation biofuel"; **Hydrocarbon Processing**, v.17, pág.79-85, 2012.

KONDO S.; TAKAHASHI A.; TAKIZAWA K.; TOKUHASHI K.; URANO, K.; Prediction of flammability of gases by using F-Number analysis, **Journal of Hazardous Materials**, v.82, pág.113-128, 2001.

KONDO S.; TAKIZAWA K.; TAKAHASHI A.; TOKUHASHI K.; SEKIYA A.; A Study on Flammability Limits of Fuel Mixtures, **Journal of Hazardous Materials**, v.155, pág.440-448, 2008.

KONDO S.; TAKAHASHI A.; TAKIZAWA K.; TOKUHASHI K.; Extended Le Chatelier's Formula for Carbon Dioxide Dilution Effect on Flammability Limits, **Journal of Hazardous Materials**, v.138, pág.1-8, 2006.

KONDO S.; TAKAHASHI A.; TAKIZAWA K.; TOKUHASHI K.; On the pressure dependence of flammability limits of $\text{CH}_2\text{--CFCF}_3$, CH_2F_2 and methane, **Fire Safety Journal**, v.46, pág.289-293, 2011a.

KONDO S.; TAKAHASHI A.; TAKIZAWA K.; TOKUHASHI K.; On the temperature dependence of flammability limits of gases, **Journal of Hazardous Materials**, v.187, pág.585-590, 2011b.

KONDO S.; TAKIZAWA K.; TOKUHASHI K.; Effects of temperature and humidity on the flammability limits of several 2L refrigerants, **Journal of Fluorine Chemistry**, v.144, pág.130-136, 2012.

KUCHTA J.M.; **Investigation of Fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining and Fuel-Related Industries – A Manual**, US Bureau of Mines Bulletin, Washington: United States Government Printing Office, 1985.

LE CHATELIER H.; Estimation of Firedamp by Flammability Limits, **Annales des Mines**, v.19, pág.388-395, 1891.

LEE S.Y.; PARK J.H.; JANG S.H.; NIELSEN L.K.; KIM J.; JUNG K.S.; Fermentative Butanol Production by Clostridia, **Biotechnology and Bioengineering**, v.101, pág.209-228, 2008.

LEWIS B., VON ELBE G. **Combustion, Flames and Explosions of Gases**, Ed.2, Londres: Academic Press, 1961.

LIU X.; ZHANG Q.; Influence of initial pressure and temperature on flammability limits of hydrogen-air; **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, pág.6774-6782, 2014.

LUO L, VAN DER VOET E, HUPPES G.; Life cycle assessment and life cycle costing of bioethanol from sugarcane in Brazil, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, pág.1613-1619, 2009.

MABEE W.E.; GREGG D.J.; SADDLER J.N.; Assessing the emerging biorefinery sector in Canada, **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.35, pág.121-124, 2005.

MADIHAH M.S.; ARIFF A.B.; SAHAID K.M.; SURAINI A.A.; KARIM M.I.A.; Direct fermentation of gelatinized sago starch to acetone–butanol–ethanol by *Clostridium acetobutylicum*, **World Journal of Microbiology Biotechnology**, v.17, pág.567-576, 2001.

MANNAN, S.; **Lee's Loss Prevention in the Process Industries: Hazards identification, assessment and Control**, Ed.4, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2012.

MARKUS D.; SCHILDBERG H.P.; WILDNER W.; KRDZALIC G.; MAAS U.; Flammability Limits of Premixed Methane/Methanol/Air Flames, **Combustion Science and Technology**, v.175, pág.2095-2112, 2003.

MARMENTINI B.M.V.; ZANOELO E.F.; An Experimental Investigation of Flammability Limits and Autoignition Temperatures of Petrofuels and Biofuels in a Tubular Burner, **Combustion Science and Technology**, v.183, pág.1433-1444, 2011.

MASHUGA C.V.; CROWL D.A.; Derivation of Le Chatelier's Mixing Rule for Flammable Limits, **Process Safety Progress**, v.19, pág.112-117, 2000.

MELHEM G.A.; A detailed method for the estimation of mixture flammability limits using chemical equilibrium, **AIChE 31st Loss Prevention Symposium**, Houston, 1997.

MELLAN, I.; **Industrial solvents**, Ed. 2, New York: Reinhold, 1950.

MOREIRA A.R.; ULMER D.C.; LINDEN J.C.; Butanol toxicity in the butylic fermentation. **Biotechnology and Bioengineering Symposium Journal**, v.11, pág.567-579, 1981.

MUJUMDAR, A.F.; **Handbook of industrial drying**, Ed.4, New York: CRC Press, 2015.

NAIK S.N.; GOUD V. V.; ROUT P. K.; DALAI A. K.; Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, pág.578-597, 2010.

NFPA, Fire hazard properties of flammable liquids, gases, volatile solids, in: NFPA, **Fire Protection Guide to Hazardous Materials**, Quincy: Softbound, 2010.

NPCS Board of Consultants & Engineers, **Industrial Alcohol Technology Handbook**. Delhi: ASIA PACIFIC BUSINESS PRESS Inc., 2010.

PAPOUTSAKIS E.T.; Engineering solventogenic clostridia, **Current Opinion in Biotechnology**, v.19, pág.420-429, 2008.

PEREIRA, P. A.; ANDRADE, J. B. **Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera**, Instituto de Química, UFBA, Salvador, Bahia, 1998.

PERRY R.; GREEN, D.; **Perry's Chemical Engineers Handbook**, Ed.8, New York: Mcgraw-Hill, 2007.

PFAHL U.J.; ROSS M.C.; SHEPHERD J.E.; PASAMEHMETOGLU K.O.; UNAL C.; Flammability Limits, Ignition Energy and Flame Speeds in H₂-CH₄-NH₃-N₂O-O₂-N₂ Mixtures, **Combustion and Flame**, v.123, pág.140-158, 2000.

QURESHI N.; EZEJI T.C.; EBENER J.; DIEN B.S.; COTTA M.A.; BLASCHEK H.P.; Butanol production by *Clostridium beijerinckii*. Part I. Use of acid and enzyme hydrolyzed corn fiber, **Bioresources Technology**, v.99, pág.5915-5922, 2008.

RAKOPOULOS, D.C.; RAKOPOULOS, C.D.; GIAKOUMIS, E.G.; PAPAGIANNAKIS, R.G.; KYRITSIS, D.C.; Influence of properties of various common bio-fuels on the combustion and emission characteristics of high-speed DI (direct injection) diesel engine: Vegetable oil, bio-diesel, ethanol, n-butanol, diethyl ether, **Energy**, v.73, pág.354-366, 2014.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., & POLLING, B. E.; **The properties of gases and liquids**, New York: Hill, 1987.

RENIERS G.L.L.; ALE B.J.M.; DULLAERT W.; FOUBERT B.; Decision support systems for major accident prevention in the chemical process industry: A

developers' survey, **Journal of Loss Prevention in Processes**, v.19, pág.604-620, 2006.

ROSE A.H.; **Industrial microbiology**. London: Butterworths; 1961.

ROWLEY J.R.; ROWLEY R.L.; WILDING W.V.; Estimation of the lower flammability limit of organic compounds as a function of temperature, **Journal of Hazardous Materials**, v.186, pág.551-557, 2011.

SHIMY A.A.; Calculating flammability characteristics of combustible gases and vapors, **Fire Technology**, v.6, pág.135-139, 1970.

SMEDT G.D.; DE CORTE D.; NOTELE R.; BERGHMANS J.; Comparison of two standard test methods for determining explosion limits of gases at atmospheric conditions, **Journal of Hazardous Materials**, v.70, pág.105-113, 1999.

SMITH J.M.; VAN NESS H.; ABBOTT M.; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Ed. 7, New York: McGraw-Hill, 2004.

SPALDING D.B; A theory of inflammability limits and flame quenching, **Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v.240, pág.83-100, 1957.

STREHLOW R. A.; **Combustion Fundamentals**, New York: McGraw-Hill, 1985.

TINGGUANG M., WANG Q.; LARRANAGA M.D.; Correlations for estimating flammability limits of pure fuels and fuel-inert mixtures, **Fire Safety Journal**, v.56, pág.9-19, 2013.

TURK M.A.; MISHRA A.; Process safety management: Going beyond functional safety, **Hydrocarbon Processing**, v.92, pág.55-63, 2013.

VANE L.M.; Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths, **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v.2, pág.553-558, 2008.

VEIGA FILHO A.A.; Novo Ciclo do Proálcool: Problemas Derivados do Aumento da Produção de Etanol, **Pesquisa & Tecnologia**, v.4, pág.1-5, 2007.

VERTES A.A; BLASCHEK H.P.; YU KAWA H.; QURESH I.N.; **Biomass to biofuels – strategies for global industries**. Nova Iorque: John Wiley, 2009.

VIDAL M.; ROGERS W. J.; HOLSTE J. C.; MANNAN M. S.; A Review of Estimation Methods for Flash Points and Flammability Limits, **Process Safety Progress**, v.23, pág.47-55, 2004.

WALLINGTON T.J.; KAISER E.W.; FARRELL J.T.; Automotive fuels and internal combustion engines: a chemical perspective, **Chemical Society Reviews**, v.35, pág.335-347, 2006.

WHITE A.G.; Limits for the propagation of flame in inflammable gas-air mixtures, **Journal of the Chemical Society**, v.125, pág.2387-2396, 1924.

WIERZBA I.; KILCHYK V.; Flammability limits of hydrogen-carbon monoxide mixtures at moderately elevated temperatures, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.26, pág.639-643, 2001.

WIERZBA I.; WANG Q.; The Flammability limits of H₂–CO–CH₄ mixtures in air at elevated temperatures, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.31, pág.485-489, 2006.

WU X.; YANG Z.; WANG X.; LIN Y.; Experimental and theoretical study on the influence of temperature and humidity on the flammability limits of ethylene (R1150), **Energy**, v.52, pág.185-191, 2013.

ZABETAKIS M.G.; RICHMOND J. K.; The determination and graphic presentation of the limits of flammability of complex hydrocarbon fuels at low temperature and pressure, **4th International Symposium on Combustion**, Baltimore, 1953.

ZABETAKIS M.G.; **Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors, US Bureau of Mines Bulletin**, Washington: United States Government Printing Office, 1965.

ZENG X.Y.; MA Y.T.; MA L.R.; Utilization of straw in biomass energy in China, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.11, pág.976-987, 2007.

ZHANG Y.; YANG Y.; CHEN J.; High-butanol ratio *Clostridium acetobutylicum* culturing method and its use, **Chinese Patent, CN 1063483C**, 1997.

ZHAO B.S.F.; Experimental measurements and modeling prediction of flammability limits of binary hydrocarbon mixtures, Dissertação de mestrado, China: **University of Tianjin**, 2008.

ZHAO F.; ROGERS W.J.; MANNAN M.S. Experimental Measurements and Numeric Analysis of Binary Hydrocarbon Mixture Flammability Limits, **Process Safety and Environmental Protection**, v.87, pág.94-104, 2009.

ZVERLOV V.V.; BEREZINA O.; VELIKODVORSKAYA G.A.; SCHWARZ W.H.; Bacterial acetone and butanol production by industrial fermentation in the Soviet Union: use of hydrolyzed agricultural waste for biorefinery, **Applied Microbiology Biotechnology**, v.71, pág.587-597, 2006.